

ZEITSCHRIFT FÜR KRISTALLOGRAPHIE, MINERALOGIE  
UND PETROGRAPHIE / ABTEILUNG A

# ZEITSCHRIFT FÜR KRISTALLOGRAPHIE

KRISTALLGEOMETRIE, KRISTALLPHYSIK,  
KRISTALLCHEMIE

BEGRÜNDET VON P. v. GROTH

UNTER MITWIRKUNG VON

G. AMINOFF-STOCKHOLM, SIR W. H. BRAGG-LONDON, W. L. BRAGG-LONDON,  
V. M. GOLDSCHMIDT-OSLO, K. HONDA-SENDAL, F. M. JAEGER-GRONINGEN, A. JOFFÉ-  
LENINGRAD, ST. KREUTZ-KRAKAU, SIR H. A. MIERS-LONDON, C. PALACHE-CAMBRIDGE  
(MASS.), W. J. VERNADSKY-LENINGRAD, R. W. G. WYCKOFF-PRINCETON N. J.

herausgegeben von

P. Niggli

P. P. Ewald / K. Fajans / M. v. Laue

BAND 97

1937

---

AKADEMISCHE VERLAGSGESELLSCHAFT M.B.H. / LEIPZIG

---

Reprinted with the permission of Akademische Verlagsgesellschaft, Frankfurt

JOHNSON REPRINT  
CORPORATION

111 Fifth Avenue, New York, N.Y. 10003

JOHNSON REPRINT  
COMPANY LIMITED

Berkeley Square House, London, W. 1

## Inhaltsverzeichnis des 97. Bandes.

### Heft 1/2. (Ausgegeben im Juli 1937.)

	Seite
<i>P. P. Ewald</i> (Stuttgart), Zur Begründung der Kristalloptik IV. (Mit 2 Textfiguren) . . . . .	1
<i>A. Neuhaus</i> (Freiberg i. Sa.), Verwachsungsgesetz und Mischungsmechanismus der anomalen Mischkristalle vom Typus des Eisensalmiaks. (Mit 11 Tabellen und 11 Textfiguren) . . . . .	28
<i>C. A. Beevers</i> and <i>M. A. S. Ross</i> (Edinburgh), The Crystal Structure of "Beta Alumina" $\text{Na}_2\text{O} \cdot 11 \text{Al}_2\text{O}_3$ . (With 2 figures) . . . . .	59
<i>E. v. Lengyel</i> (Szeged, Ungarn), Zum Problem der Sphärokristalle. (Mit 11 Mikrophotographien und 6 Textfiguren) . . . . .	67
<i>A. Ganguli</i> (Chandernagore), Note on the Structure of Glass . . . . .	88
<i>Kathleen Lonsdale</i> (London), Non-planar Aromatic Molecules. (With 1 figure) . . . . .	91
<i>M. Renninger</i> (Ludwigshafen a. Rh.), Überlegungen zur Interferenztheorie. (Mit 5 Textfiguren) . . . . .	95
<i>M. Renninger</i> (Ludwigshafen a. Rh.), Röntgenometrische Beiträge zur Kenntnis der Ladungsverteilung im Diamantgitter. (Mit 5 Textfiguren) . . . . .	107

#### *Kürzere Originalmitteilungen und Notizen:*

<i>Joachim Lietz</i> (Hamburg), Ein Verfahren zur Unterscheidung der schnelleren und langsameren Welle in dicken Kristallplatten . . . . .	122
<i>John T. Burwell II</i> (Cambridge, Mass., USA.), The Unit Cell and Space Group of Monoclinic Sulphur . . . . .	123
<i>Berichtigungen</i> . . . . .	124
<i>Strukturbericht: 9. Titelsammlung (16. April 1937 bis 15. Juni 1937)</i> . . . . .	125

### Heft 3. (Ausgegeben im August 1937.)

<i>W. Fr. Meyer</i> (Berlin-Dahlem), Untersuchungen an Kobalt und im System Kobalt-Kohlenstoff. (Mit 6 Textfiguren) . . . . .	145
---	-----



<i>K. Moeller</i> (Göttingen), Über Präzisionsbestimmungen von Gitterkonstanten nach der Methode von Debye-Scherrer. (Mit 2 Textfiguren) . . . . .	170
<i>B. Heß</i> (Stuttgart), Ein einfaches Röntgenrohr mit geringem Energieverbrauch. Beiträge zur Weitwinkelmethode. (Mit 11 Textfiguren) . . . . .	197
<i>J. W. Gruner</i> and <i>D. McConnell</i> (Minneapolis, Minn.), The Problem of the Carbonate-Apatites. The Structure of <i>Francolite</i> . (With 1 figure) . . . . .	208
<i>W. F. Bradley</i> , <i>R. E. Grim</i> and <i>G. L. Clark</i> (Illinois), A Study of the Behavior of Montmorillonite upon Wetting. (With 2 figures) . . . . .	216
<i>St. v. Náray-Szabó</i> (Szeged), Die Struktur des Zirkoniumsilizids $ZrSi_2$ . (Mit 1 Textfigur) . . . . .	223
<i>P. Terpstra</i> (Groningen), On the Crystallography of Brushite. (With 5 figures) . . . . .	229
<i>Kürzere Originalmitteilungen und Notizen:</i>	
<i>F. Haag</i> (Stuttgart-Degerloch), Raumgitterzahlen . . . . .	234
<i>St. v. Náray-Szabó</i> und <i>K. Sasvári</i> (Szeged), Die Raumgruppe des Bariumchlorid-Dihydrats $BaCl_2 \cdot 2 H_2O$ . . . . .	235
<i>Jacques de Lapparent</i> (Strasbourg), A propos de l'attapulgit. (Avec 2 figures) . . . . .	237
<i>H. Brasseur</i> et <i>A. de Rassenfosse</i> (Liège), Étude cristallographique du nickelocyanure de potassium à trois molécules d'eau . . . . .	239

## Heft 4. (Ausgegeben im September 1937.)

<i>W. Heintze</i> (Eberswalde), Über regelmäßige Aufwachsungen einiger Alkalihalogenide auf Natriumnitrat. (Mit 6 Textfiguren) . . . . .	241
<i>M. von Stackelberg</i> und <i>K. Chudoba</i> (Bonn), Dichte und Struktur des Zirkons II. . . . .	252
<i>Albert Kochendörfer</i> (Stuttgart), Zur Dynamik der plastischen Verformung. Untersuchungen an Naphthalinkristallen. (Mit 18 Textfiguren) . . . . .	263
<i>J. Beintema</i> , Die Kristallstruktur der Alkaliperrhenate und -perjodate. (Mit 6 Textfiguren) . . . . .	300
<i>N. F. Moerman</i> (Eindhoven, z. Z. Amsterdam) und <i>E. H. Wiebenga</i> (Amsterdam), Die Kristallstruktur des Trithioformaldehyds $CH_2 < \begin{smallmatrix} S-CH_3 \\ S-CH_3 \end{smallmatrix} > S$ . (Mit 7 Textfiguren) . . . . .	323

*Kürzere Originalmitteilungen und Notizen:*

<i>Heinz Meixner</i> (Graz), Eine neue Trachtvariante des Titanits. (Mit 3 Textfiguren) . . . . .	332
<i>Bücherbesprechung</i> . . . . .	335
<i>Eingegangene Bücher</i> . . . . .	336

## Heft 5. (Ausgegeben im Oktober 1937.)

<i>Joachim Lietz</i> (Hamburg), Über die Verfärbung des Zirkons durch Bestrahlung. (Mit 13 Textfiguren) . . . . .	337
<i>W. Boas</i> (Zürich), Über Röntgeninterferenzen an gestörten Gittern. (Mit 2 Textfiguren) . . . . .	354
<i>H. E. Buckley</i> (Manchester), The Regular Association of $KMnO_4$ and $KClO_4$ . (With 5 figures) . . . . .	370
<i>R. Tiemeyer</i> (Kiel), Über den Ablauf polymorpher Umwandlungen bei Ammoniumnitrat, $NH_4NO_3$ . (Mit 14 Textfiguren) . . . . .	386
Bücherbesprechungen . . . . .	401
Strukturbericht: 10. Titelsammlung (16. Juni 1937 bis 15. September 1937) . . . . .	402

## Heft 6. (Ausgegeben im Oktober 1937.)

<i>M. J. Buerger</i> (Cambridge, Mass., USA.), The Precision Determination of the Linear and Angular Lattice Constants of Single Crystals. (With 14 figures) . . . . .	433
<i>Albert Kochendörfer</i> (Stuttgart), Röntgenographische Teilchengrößenbestimmung an Blechen. (Mit 4 Textfiguren) . . . . .	469
<i>E. Brandenberger</i> (Zürich), Umweganregungen und Auslöschungsgesetze. (Mit 1 Textfigur) . . . . .	476
<i>D. Vorländer, Richard Wilke, Herbert Hempel, Ulrich Haberland und Josef Fischer</i> (Halle), Die kristallin-flüssigen und festen Formen des Anisal-p-aminozimtsäure-äthylesters $C_{19}H_{19}O_3N$ . (Mit 3 Textfiguren) . . . . .	485
<i>M. J. Buerger</i> (Cambridge, Mass., USA.), Interatomic Distances in Marcasite and Notes on the Bonding in Crystals of Löllingite, Arsenopyrite, and Marcasite Types. (With 3 figures) . . . . .	504
<i>G. Nagelschmidt</i> (Harpندن, England), X-Ray Investigations on Clays. Part III. The Differentiation of Micas by X-Ray Powder Photographs . . . . .	514
Kürzere Originalmitteilungen und Notizen:	
<i>Florrie M. Quodling und D. P. Mellor</i> (Sydney), A Note on $BaCdCl_4 \cdot 4H_2O$ and its Suggested Isomorphism with $BaPt(CN)_4 \cdot 4H_2O$ . . . . .	522
<i>E. Saur</i> (Göttingen), Über die Gitterkonstante von Alaunen mit schwerem und leichtem Kristallwasser . . . . .	523
Autorenregister zu Band 97 . . . . .	526
Sachregister zu Band 97 . . . . .	527

---

First reprinting, 1965, Johnson Reprint Corporation

Printed in Germany

Lessing-Druckerei Wiesbaden



# Zur Begründung der Kristalloptik.

## IV: Aufstellung einer allgemeinen Dispersionsbedingung, insbesondere für Röntgenfelder<sup>1)</sup>.

Von P. P. Ewald, Stuttgart.

M. v. Laue zum 8. Juni 1937 gewidmet in froher Erinnerung an einen Abend bei ihm vor 26 Jahren in der Bismarckstraße in München und als weiterer Teil der Antwort auf seine damalige gedankenschwere Frage: Aber sagen Sie nur: was geschieht mit ganz kurzwelligem Licht in einem Kristall?

### 1. Stand der dynamischen Theorie der Röntgeninterferenzen und Formulierung des noch unerledigten Problems.

Für die Röntgeninterferenzen im Raumgitter eines Kristalls werden wohl allgemein 3 Stufen der Entwicklung anerkannt:

eine in den Grundlagen geometrische Überlegung über die Richtungen der Interferenzmaxima, die nur die Wegunterschiede der einzelnen Strahlen im Kristall benutzt;

eine kinematische Theorie, die zwar die elementaren Kugelwellen summiert und dadurch zu feineren, an der Existenz der Nebenmaxima der Beugung hängenden Erscheinungen fortschreitet, in der jedoch die Erregung der Streuzentren des Kristalls durch den überragend stark gedachten Primärstrahl festgelegt wird ohne die Rückwirkung des Interferenzfeldes auf die Streuzentren, d. h. die Wechselwirkung der Interferenzstrahlen miteinander, zuzulassen;

schließlich die sog. dynamische Theorie, die nach dem Muster der optischen Dispersionstheorie die Ausbreitung eines röntgenoptischen Interferenzfeldes untersucht und dafür die Bedingung aufstellt, die die volle Wechselwirkung der Interferenzstrahlen untereinander (vermittels der Vielfachanregung der Streuzentren) dynamisch und energetisch möglich macht.

Die geometrische Theorie ist die Grundlage für die weiteren Schritte. In ihr werden die Indizierung der Interferenzen und die Darstellung im reziproken Gitter eingeführt, die bei den nächsten Stufen benutzt werden.

1) Diese und folgende Arbeiten führen die unter dem gleichen Titel begonnenen Untersuchungen fort, die als Teile I—III zitiert werden: I. Dispersionstheorie, Ann. Physik 49 (1916) 1; II. Reflexion und Brechung, Ann. Physik 49 (1916) 117; III. Kristalloptik der Röntgenstrahlen, Ann. Physik 54 (1917) 519.

Die kinematische Theorie ist die für sehr kleine Kristalle gültige Annäherung, auf der auch die Theorie der Beugung am Mosaikkristall im wesentlichen beruht. Die kinematische Theorie in der Laueschen Form setzt die Erregung der Atome durch einen mit der Vakuumgeschwindigkeit  $c$  fortschreitenden Primärstrahl an. Der Raum des Kristalls wird hierdurch als (für Röntgenstrahlen) refraktionsfrei angesetzt und Brechungserscheinungen an den Kristallgrenzen fallen fort; es bleiben jedoch bestehen die Beugungserscheinungen, nicht nur soweit sie vom Kristallinnern stammen, sondern auch die von der Berandung verursachten (Kristallformfaktor, siehe die letzten Arbeiten von v. Laue). Es ist ohne jede Schwierigkeit möglich, die Phasengeschwindigkeit für Primär- und Sekundärstrahlen im Kristallinnern als  $q = \mu c$  ( $\mu$  Brechungsindex) anzusetzen und hierdurch die Abweichungen vom Braggschen Gesetz und die Brechungserscheinungen am Kristallrand mitzuerhalten. Diese Einführung eines Brechungsindex ist eine Anleihe aus der optischen Dispersionstheorie, aber sie genügt nicht, um die Wechselwirkung der Interferenzstrahlen zu berücksichtigen und um aus der kinematischen eine dynamisch und energetisch richtige Theorie der Interferenzen zu schaffen.

Die dynamische Theorie der Interferenzen schließlich zerfällt in die Theorie der Ausbreitung eines selbstabgeglichenen optischen Feldes im Innern eines unbegrenzten Kristalls (»Binnenproblem«, »Dispersionstheorie«) und in die Theorie der Randeffekte (»Randproblem«, Brechung und Reflexion), welch letztere zu den experimentell prüfbaren Folgerungen führt. Trotz der praktischen Wichtigkeit des Randproblems, ist das Binnenproblem als das Kernstück der dynamischen Theorie anzusehen. Denn die Kenntnis aller Möglichkeiten für dynamisch abgeglichene Felder muß vorausgesetzt werden, um für das Randproblem aus dieser Mannigfaltigkeit eine durch die Anregung bedingte Auswahl zu treffen. Das Binnenproblem ist die Vorstufe für das Randproblem.

Ein wesentlicher Punkt für die dynamische Theorie liegt darin, daß sie sich entlastet, auf die Fragen zahlentheoretischen Charakters Antwort zu geben, die bereits mit der geometrischen Vorstufe in genügender Annäherung graphisch gelöst werden können: wieviel und welche Interferenzstrahlen bei gegebenem Primärstrahl auftreten. Vielmehr wird im Binnenproblem allgemein das aus  $n$  »starken« Interferenzstrahlen bestehende optische Feld untersucht, dessen Teilfelder infolge eines Reziprozitätssatzes sämtlich gleichwertig sind, so daß ein »erster« Strahl im Kristallinnern nur im Sinne einer willkürlichen Abzählung vorhanden



ist. Aus physikalischen Gründen muß, wie es die Theorie auch zeigt, die Vermehrung der Zahl  $n$  durch Hinzunahme schwächerer Strahlen für die Ergebnisse für Röntgenstrahlen von untergeordneter Bedeutung sein. Eine Theorie der Wellenausbreitung, die Licht- und Röntgenstrahlen gleicherweise umfaßt, läßt sich für das einfache kubische Gitter unschwer durchführen, indem man die unendlich vielen schwachen «Interferenzen», d. h. die volle Fourierreihe für das Feld, in der Dispersionsgleichung annäherungsweise mit berücksichtigt.

Das Kristallmodell, das der dynamischen Theorie zugrunde gelegt wird, ist in der ursprünglichen Fassung der Theorie in Teil III ein einfaches Translationsgitter von Resonatoren (Dipolen). Die Symmetrieeschiede solcher Gitter spielen keine Rolle; sie werden durch den Formalismus der reziproken Vektoren und die Darstellung im reziproken Gitter restlos überwunden. Am einfachen Translationsgitter (d. h. Gitter mit einfacher Basis) ließ sich die Dispersionsbedingung für den Fall beliebig vieler Interferenzstrahlen ( $n$  auch  $\rightarrow \infty$ ) formulieren.

Für ein Gitter mit Basis gelingt dies nicht. Hier ist der Fall von 2 Strahlen  $n = 2$  allgemein durchführbar und von mir 1925 zur Aufstellung der Reflexionsformeln des Randproblems benutzt worden<sup>1)</sup>. Die Einzelheiten einer solchen Rechnung finden sich von anderer Seite veröffentlicht.

Sobald und insoweit die Theorie für einen Kristall mit einer Basis von diskontinuierlich verteilten Resonatoren durchgeführt ist, läßt sich durch einen einfachen Grenzübergang der gleiche Interferenzfall für eine kontinuierlich gedachte Basis erledigen. Umgekehrt läßt sich aus einer kontinuierlichen Basis durch Verdichtung des Streuvermögens das Diskontinuum herstellen. Es ist also kein Wunder, daß die Theorien von Lohr<sup>2)</sup> und Laue<sup>3)</sup>, die den Kristall durch sein kontinuierlich-periodisches Streuvermögen kennzeichnen, für zwei Interferenzstrahlen zu genau den gleichen Ergebnissen kommen, wie die Diskontinuumsformulierung der Theorie, leider aber auch in der Erledigung des allgemeinen Problems von  $n$  Strahlen um keinen Schritt weiter als diese. Zugleich erhellt aus dieser Betrachtung, daß die Lösung des  $n$ -Strahlenproblems, einerlei in welcher Fassung, den Weg allgemein öffnen muß zu einem Einblick in die Bedingung der Fortpflanzung der optischen Felder in beliebigen periodischen Materiefeldern.

1) Physik. Z. 26 (1925) 29; 27 (1926) 182.

2) Lohr, E., Wiener Ber. 183 (1924) 517.

3) Laue, M. v., Erg. d. ex. Naturw. 10 (1931) 433.

Die Ausdehnung unserer Kenntnis dieser Bedingung auf Gitter mit Basis besitzt nicht nur systematisches Interesse und Wert zur Behandlung von Einzelproblemen; sie ist auch notwendig, um den Atomfaktor einwandfrei in die dynamische Theorie einzuarbeiten. Bei den bisherigen Versuchen, ihn zu berücksichtigen, ist er nur nachträglich als Faktor zugefügt worden, so wie man es im Rahmen der kinematischen Theorie gutheißen kann, nicht jedoch bei Berücksichtigung der Mehrfachstreuung. (Ähnliches dürfte für den Temperaturfaktor gelten, dessen befriedigende Einverleibung in die Theorie sicher erst nach Überwindung der Schwierigkeiten des Gitters mit Basis möglich sein wird.) Da der Atomfaktor in der Fourieranalyse des Kristalls nicht explizit auftritt, sondern durch die räumliche Verteilung des Streuvermögens der Atome impliziert wird, ist sein folgerichtiger Einbau nichts anderes als ein Sonderfall der Berücksichtigung einer beliebigen Basis bei der Aufstellung der dynamischen Bedingungen für das innere Feld. Die Umkehrung dieser Fragestellung tritt auf, wenn aus gemessenen Intensitäten feinere Rückschlüsse auf die Atomform, bzw. allgemeiner auf die Verteilung des Streuvermögens der Basis, gezogen werden sollen. Das ist bisher nur möglich unter der Voraussetzung  $n = 2$ , die sicher bei vielen Messungen nicht erfüllt ist. Ein Beispiel bieten die Untersuchungen Renningers an Diamant (insbesondere 222 Reflex).

Diese Messungen haben experimentell den Einfluß der »Umweganregung« auf die Intensität eines Reflexes aufgewiesen. Hierunter ist verstanden die Tatsache, daß ein starker, im Kristall erzeugter Sekundärstrahl imstande ist, auf die gleichzeitig auftretenden Sekundärstrahlen so einzuwirken, als wäre er ein weiterer »Primär«-strahl. Das ist eine Folge des oben erwähnten Reziprozitätssatzes. Im Rahmen der dynamischen Theorie ist es ein handgreiflicher Ausdruck der Gleichwertigkeit aller Strahlen des Interferenzfeldes; jedoch ist die Umweganregung nicht an ideale Kristalle und die Gültigkeit der dynamischen Theorie zu binden, sondern auch nach der kinematischen Theorie im Mosaikkristall — als Gegenstück zur sekundären Extinktion — zu erwarten<sup>1)</sup>. Das Binnenproblem für  $n$  Strahlen im idealen Kristall läßt sich auch so formulieren: es soll die Fortpflanzungsweise dieser Strahlen unter Berücksichtigung sämtlicher möglichen Umwegwirkungen zwischen ihnen bestimmt werden.

In diesem Teil IV sollen die mathematischen Grundlagen der dynamischen Interferenztheorie in möglichst allgemeingültiger und gedrängter

1) In dieser Richtung bewegen sich Renningers theoretische Ansätze l. c.



Gestalt gegeben bzw. wiederholt werden. Die bereits früher behandelten Fälle des Binnenproblems werden in methodisch verbesserter Weise abgeleitet und es gelingt, für den allgemeinen Fall von  $n$  Strahlen in einem Kristall mit zusammengesetzter Basis die Gleichung der Dispersionsfläche in Determinantenform anzugeben. Eine Diskussion dieser Bedingung und die Behandlung des Randproblems wird in späteren Teilen erfolgen.

## 2. Das Kristallgitter.

Der Kristall sei gekennzeichnet durch die Achsenvektoren (Translationen)  $\alpha_i$ , den Atomindex der Basisatome  $k$ , die Basisvektoren  $\mathbf{r}^k$ , den Zellindex  $l = (l_1, l_2, l_3)$ , so daß die Orte der Atome sind

$$\mathbf{R}_i^k = \mathbf{R}_i + \mathbf{r}^k = \sum l_i \alpha_i + \mathbf{r}^k. \quad (1)$$

Die zu den  $\alpha_i$  reziproken Vektoren  $\mathbf{b}_i$  sind definiert durch die Gleichungen

$$(\alpha_i, \mathbf{b}_k) = \delta_{ik} = \begin{cases} 1 & i = k \\ 0 & i \neq k \end{cases}. \quad (2)$$

Im reziproken Gitter führt der Fahrstrahl

$$\mathbf{h}_h = \sum h_i \mathbf{b}_i \quad (h_i \text{ ganzzahlig}) \quad (3)$$

zu den Gitterpunkten.

$$\mathbf{r} = \sum x_i \alpha_i \quad \text{und} \quad \mathbf{c} = \sum \eta_i \mathbf{b}_i \quad (x_i, \eta_i \text{ nicht ganzzahlig}) \quad (4)$$

sind die allgemeinen Fahrstrahlen im Kristallraum und im reziproken Raum.

Wünschen wir den Kristall vom Kontinuumsstandpunkt bzw. wellenmechanisch zu betrachten, so ist die Periodizität seiner physikalischen Beschaffenheit, z. B. die Ladungsdichte, für den unbegrenzten Kristall durch eine Fourrierentwicklung zu beschreiben:

$$\varrho(\mathbf{r}) = \sum A_h e^{2\pi i (\mathbf{h}_h \mathbf{r})}; \quad A_h = \frac{1}{v_a} \int \varrho(\mathbf{r}) e^{-2\pi i (\mathbf{h}_h \mathbf{r})} d v_a. \quad (5)$$

Dabei erstreckt sich die (dreifache) Summation über alle Gitterpunkte des reziproken Gitters; die Fourierkoeffizienten  $A_h$  werden durch Integration über die Zelle im Kristallgitter vom Volumen  $v_a$  erhalten. Sie gehen im Fall punktförmiger Dichteverteilung der Atome in die »Gewichte«

$$G_h = \sum_k m^k e^{-2\pi i (\mathbf{h}_h \mathbf{r}^k)} \quad (6)$$

über, wobei  $m^k = \int \varrho^k(\mathbf{r}) \frac{d v_a}{v_a}$  mit Integration über die Umgebung des Atomzentrums  $\mathbf{r}^k$  die Gesamtmasse (-ladung) des  $k$ -ten Atoms ist. Das Gewicht  $G_h$  tritt bei den Interferenzen an punktförmig idealisierten

Atomen als »Strukturamplitude« auf; bei ausgedehnten Atomen tritt an Stelle der direkt summierten Masse  $m^k$  eine mit Hinblick auf die Phasendifferenzen im Innern des Atoms gebildete Masse

$$f^k = \int \rho^k(\mathbf{r}) e^{-2\pi i(\mathbf{h}\mathbf{r} - \mathbf{r}^k)} d\mathbf{r} / v_a \quad (\text{Integration um } \mathbf{r} = \mathbf{r}^k), \quad (7)$$

die den »Atomfaktor« mit enthält.

### 3. Die ebene Welle.

Wir betrachten eine Welle der Frequenz (Anzahl Schwingungen pro Sekunde)  $\nu$  mit dem Wellenvektor  $\mathbf{f}$ , dessen Länge  $|\mathbf{f}| = \nu/q = 1/\lambda$  umgekehrt proportional zur Phasengeschwindigkeit  $q$  und reziprok zur Wellenlänge  $\lambda$  ist. Handelt es sich um Fortpflanzung mit Vakuumgeschwindigkeit, so heißt diese  $c$  und die Länge von  $\mathbf{f}$  ist  $k_0 = 1/\lambda_0$ .

Die unbegrenzte ebene monochromatische Welle ist bezüglich ihrer Fortpflanzung dargestellt durch die Funktion

$$e^{-2\pi i \nu t} \cdot e^{2\pi i (\mathbf{f}\mathbf{r})}, \quad (1)$$

von der der erste, allen Ausdrücken gemeinsame Faktor in den Formeln unterdrückt wird. Es steht uns frei, dem Real- oder Imaginärteil physikalische Bedeutung zuzugestehen. Das Auftreten des skalaren Produktes  $(\mathbf{f}\mathbf{r})$  mit dem Koordinatenvektor  $\mathbf{r}$  des Aufpunktes bestimmt den Charakter der Welle als ebener Welle.

Vor die Exponentialfunktion tritt eine Amplitude, die für die Größen des elektromagnetischen Feldes vektoriell ist, nämlich  $\mathcal{E}$ ,  $\mathcal{D}$  oder  $\mathcal{H}$  (elektr. Feldstärke, Verschiebung oder magnet. Feldstärke).  $\mathcal{D}$  und  $\mathcal{H}$  sind transversal, d. h. senkrecht zu  $\mathbf{f}$ , wegen der Gleichungen  $\text{div } \mathcal{D} = 0$  bzw.  $\text{div } \mathcal{H} = 0$ . Für  $\mathcal{E}$  gilt dies nicht notwendig.

### 4. Dipolansatz und optisches Feld.

Den Ausgangspunkt aller weiteren Überlegungen bildet das Feld, das durch eine »ebene Dipolwelle« in einem einfachen Gitter (ohne ausgedehnte Basis) entsteht. Würde eine einzige ebene Welle, die wir als »Primärwelle« durch den Wellenvektor  $\mathbf{f}_1$  bezeichnen, allein für die Streuung der Atome verantwortlich sein, so würde jedes Atom ein Moment  $p_i^k$  unter ihrem Einfluß annehmen, dessen räumliche Abhängigkeit »gleichlaufend« mit ihr wäre, d. h.

$$p_i^k = p^k e^{2\pi i (\mathbf{f}_1 \mathbf{r}_i^k)}. \quad (1)$$

Jedes Atom wird nach der klassischen Elektrodynamik Ausgangspunkt für ein Hertzsches Potential



$$\mathfrak{Z}_i^k = p_i^k \frac{e^{2\pi i k_0 |r - \mathfrak{R}_i^k|}}{4\pi |r - \mathfrak{R}_i^k|}, \quad (2)$$

aus dem die elektrische Feldstärke  $\mathfrak{E}$  oder die Erregung  $\mathfrak{D}$  (beide sind, im Vakuum in dem benutzten Maßsystem gleich groß) als

$$\mathfrak{E} = \mathfrak{D} = \text{rot rot } \mathfrak{Z} \quad \text{und} \quad \mathfrak{H} = \frac{2\pi i \nu}{c} \mathfrak{Z} \quad (3)$$

gewonnen wird.

Für das ganze Gitter ist somit das Potential des optischen Feldes, das aus dem Ansatz (1) hervorgeht,

$$\mathfrak{Z} = \sum_{k,i} \mathfrak{Z}_i^k = \sum_k p^k e^{2\pi i \mathfrak{r}_1 r^k} \cdot \sum_i \frac{e^{2\pi i \mathfrak{r}_1 \mathfrak{R}_i + 2\pi i k_0 |r - \mathfrak{R}_i^k|}}{4\pi |r - \mathfrak{R}_i^k|}. \quad (4)$$

Dies läßt sich zusammensetzen aus den von den einzelnen Teilgittern  $k$  stammenden Anteilen. Man findet nämlich für eine Atomsorte, die im Anfang der Zelle —  $r^k = 0$  — angenommen wird, den folgenden anschaulichen Aufbau des optischen Feldes auf Grund einer streng gültigen Umformung (Entwicklung der zuerst stehenden Summe von Kugelwellen in ebene Wellen nach Fourier):

$$\mathfrak{Z}^1 = p \sum_i \frac{e^{2\pi i \{\mathfrak{r}_1 \mathfrak{R}_i + 2\pi i k_0 |r - \mathfrak{R}_i|\}}}{4\pi |r - \mathfrak{R}_i|} \quad (5')$$

$$= -p \frac{1}{v_q} \sum_h \frac{e^{2\pi i (\mathfrak{R}_h r)}}{4\pi^2 (\mathfrak{R}_h^2 - k_0^2)}. \quad (5)$$

Die zweite Summe ist über das reziproke Gitter, d. h. über die Indizes  $h_1 h_2 h_3$  zu erstrecken. Das optische Potential stellt sich als Summe von ebenen Wellen mit Wellenvektoren  $\mathfrak{R}_h$  dar, die vom Punkte —  $\mathfrak{r}_1$  zu den Gitterpunkten des reziproken Gitters führen (Fig. 1):

$$\mathfrak{R}_h = \mathfrak{r}_1 + \mathfrak{h}_h. \quad (6)$$

Die Amplituden dieser Teilfelder sind um so größer, je näher die Länge des Wellenvektors  $\mathfrak{R}_h$  an der Vakuumskonstante  $k_0$  liegt. Für Röntgenstrahlen können durch kleine Werte des »Resonanznenners«  $\mathfrak{R}_h^2 - k_0^2$  einige Teilwellen besonders stark werden — dies sind die  $n$  Interferenzstrahlen, die schließlich als ausreichende Annäherung an das Gesamtfeld allein berücksichtigt werden, während die zahlreichen aber sehr viel schwächeren Summenglieder in (5) vernachlässigt werden. Geometrisch geschieht die Auswahl der Interferenzstrahlen durch die Konstruktion der »Ausbreitungskugel« mit Radius  $k_0$  um den Punkt  $A = -\mathfrak{r}_1$  (Fig. 1). Die Interferenzwellen können durch einen einzigen von  $1 \dots n$  laufenden Index  $h$  oder  $i, k \dots$  unterschieden werden. Es ist  $\mathfrak{R}_{000} = \mathfrak{R}_1 = \mathfrak{r}_1$  der Wellenvektor des Primärstrahls.

Im Fall von Lichtwellen ist  $k_0 = 1/\lambda_0$  klein gegen die Maschenweite (von der Ordnung  $1/a$ ) des reziproken Gitters, und infolgedessen tritt ein ähnlich ausgeprägter Resonanzeffekt wie für Röntgenstrahlen nicht auf oder höchstens für ein einziges Summenglied, nämlich (000). Daher kommt es, daß für die Dispersionstheorie der langen Lichtwellen das optische Feld mit größerer Genauigkeit ermittelt werden muß als für Röntgenwellen.

Gehen wir vom Hertzischen Potential zum Felde über durch Bildung der doppelten Rotation. Hierbei tritt ein eigentümlicher, uner-

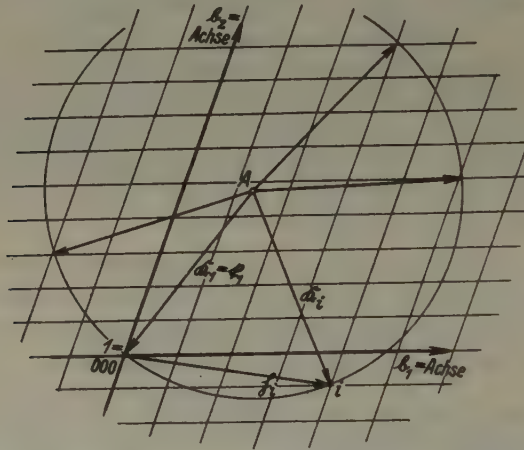


Fig. 1. Reziprokes Gitter mit Ausbreitungspunkt  $A$ , Wellenvektoren  $\mathfrak{R}_i$  und Ausbreitungskugel für ein Röntgenfeld.

warteter Umstand auf, der für die Lichtoptik wichtig ist und in den bisherigen Arbeiten übersehen worden ist. Die einzelnen Teilfelder von  $\mathfrak{Z}^1$ , Wellen vom Ausbreitungsvektor  $\mathfrak{R}_\lambda$ , entsprechen Feldern, die sich in einem Medium von konstanter Dielektrizitätskonstante  $\epsilon_\lambda = \mathfrak{R}_\lambda^2 : k_0^2$  bewegen. Denn sie erfüllen nicht die Gleichung für Wellen im Vakuum,  $\Delta u + 4\pi^2 k_0^2 u = 0$ , sondern statt dessen

$$\Delta u + 4\pi^2 \mathfrak{R}_\lambda^2 u = 0. \quad (7)$$

Für ein solches Teilfeld muß daher zwischen  $\mathfrak{E}_\lambda$  und  $\mathfrak{D}_\lambda$  unterschieden werden. Wir zeigen in einem späteren Teil beim Übergang zur Lichtoptik, daß die rotrot den Vektor  $\mathfrak{D}$  (den divergenzfreien!) liefert, nicht  $\mathfrak{E}$ ; um zu  $\mathfrak{E}$  zu gelangen, ist durch das zugehörige  $\epsilon = \mathfrak{R}_\lambda^2 / k_0^2$  zu dividieren.

Die Ausführung von rotrot äußert sich in zwei Veränderungen an jedem Summenglied: erstens bringt sie einen Faktor  $-4\pi \mathfrak{R}_\lambda^2$  vor die



Exponentialfunktion und zweitens wird die zum Ausbreitungsvektor  $\mathbf{R}_h$  parallele Komponente des Moments  $\mathbf{p}$  unwirksam, so daß nur  $p_{\perp \mathbf{R}_h}$  zur Bildung der transversalen D-Welle beiträgt.

Man erhält somit

$$\mathcal{D}^1 = \frac{1}{v_a} \sum_h p_{\perp \mathbf{R}_h} \frac{\mathbf{R}_h^2}{\mathbf{R}_h^2 - k_0^2} e^{2\pi i (\mathbf{R}_h \mathbf{r})}, \quad (8)$$

$$\mathcal{E}^1 = \frac{1}{v_a} \sum_h p_{\perp \mathbf{R}_h} \frac{k_0^2}{\mathbf{R}_h^2 - k_0^2} e^{2\pi i (\mathbf{R}_h \mathbf{r})}. \quad (9)$$

Dies ist das von der Atomsorte im Anfangspunkt der Zelle erzeugte elektrische Feld beim Ansatz (1). An den Orten  $\mathbf{R}_l$  der Atome ist  $e^{2\pi i \mathbf{R}_h \mathbf{R}_l} = e^{2\pi i \mathbf{l} \cdot \mathbf{R}_l}$  für alle Summenglieder gleich, so daß die Summe dort, wie zu erwarten, nicht konvergiert.

Gehen wir zum Feld in einem zusammengesetzten Gitter über, dessen Potential in der Quellenform bereits in (4) niedergeschrieben war, so ist anschaulich oder durch Vergleich der Ansätze (4) und (5') festzustellen, daß die Summe für das einzelne  $k$  in (4) gleichen Wert hat wie die Summe in (5') für den Aufpunkt  $\mathbf{r} - \mathbf{r}^k$ . Daher ergibt sich ohne weiteres aus (9) für die Feldstärke  $\mathcal{E}$  im zusammengesetzten Gitter:

$$\mathcal{E} = \frac{1}{v_a} \sum_h \sum_k p_{\perp \mathbf{R}_h}^k e^{-2\pi i (\mathbf{R}_h - \mathbf{l}_1, \mathbf{r}^k)} \frac{k_0^2}{\mathbf{R}_h^2 - k_0^2} e^{2\pi i \mathbf{R}_h \mathbf{r}}. \quad (10)$$

Hier sind die von den Basisfahrstrahlen abhängigen Teile zu einer Summe über  $k$  zusammengefaßt worden. Gemäß der Einführung (6) von  $\mathbf{R}_h$  ist statt  $\mathbf{R}_h - \mathbf{l}_1$  einfach die Ordnung  $\mathbf{h}_h$  der Interferenz zu setzen. Die Summe über die Atomsorten läßt sich dann zu der (vektoriellen) Strukturamplitude oder dem effektiven Moment der Zelle (zur Erzeugung der  $h$ -ten Interferenz) zusammenfassen:

$$\mathcal{S}_h = \sum_k p^k e^{-2\pi i (\mathbf{h}_h \mathbf{r}^k)} \quad (11)$$

und das Gesamtfeld stellt sich wieder als Summe ebener Wellen wie im einfachen Gitter dar:

$$\mathcal{E} = \frac{1}{v_a} \sum_h \mathcal{S}_{h \perp \mathbf{R}_h} \frac{k_0^2}{\mathbf{R}_h^2 - k_0^2} e^{2\pi i \mathbf{R}_h \mathbf{r}}. \quad (12)$$

Wünschen wir zur Kontinuumsbetrachtung überzugehen, so tritt (vgl. 2.6 mit 2.5) an Stelle von (11)

$$\mathcal{S}_h = \int \mathbf{p}(\mathbf{r}) e^{-2\pi i (\mathbf{h}_h \mathbf{r})} \frac{d\mathbf{v}_a}{v_a} \quad (13)$$

(integriert über die Zelle des Atomgitters), wobei das streuende Moment im Volumelement  $dv_a$  der Zelle an der Stelle  $r$  als

$$p(r)dv_a = p^r \cdot e^{2\pi i k r} dv_a \quad (14)$$

angesetzt ist.  $p^r$  selbst ist etwa wellenmechanisch zu bestimmen.

### 5. Wechselwirkung von Feld und Dipol.

Das optische Feld erregt in jedem Atom ein elektrisches Moment  $p$  gemäß einer einfachen Proportionalität:

$$p = \alpha \mathfrak{E}, \text{ bzw. } p_i^k = \alpha^k (\mathfrak{E})_{\mathfrak{R}_i^k}. \quad (1)$$

Die Polarisierbarkeiten  $\alpha^k$  der Basisatome sind die eigentlichen Materialkonstanten, die in das Problem eingehen. Sie sind für den klassischen Resonator von der Eigenfrequenz  $\omega_0$ , Ladung  $e$  und Masse  $m$  gegeben als

$$\alpha^k = \left( \frac{e^2/m}{\omega_0^2 - \omega^2} \right)_k. \quad (2)$$

Doch ist ihr Ausdruck für das folgende belanglos und kann auch z. B. aus der Wellenmechanik entnommen sein. Es ist aber für die Durchführung wesentlich, zunächst an punktförmige Streuzentren zu denken, so daß ein besonderer Atomfaktor (d. h. Abhängigkeit des  $\alpha$  von den Winkeln des Einfalls und der Streuung) fortfällt. —  $\alpha$  ist für Röntgenfrequenzen i. a. negativ, ferner bei fehlender Absorption reell zu denken.

In Gl. (1) ist unter  $\mathfrak{E}$  das »erregende Feld« am Ort des Atoms ( $\frac{r}{l}$ ) verstanden, d. h. das Gesamtfeld  $\mathfrak{E}$  abzüglich des Eigenfeldes des Aufatoms. In der Theorie der Ausbreitung des langwelligen Lichtes ist scharf zwischen  $\mathfrak{E}$  und  $\mathfrak{E}'$  zu unterscheiden, da z. B. wesentliche Teile der kristalloptischen Erscheinungen gerade durch den Unterschied bedingt werden. Für die röntgenoptischen Felder sind  $\mathfrak{E}'$  und  $\mathfrak{E}$  in der benutzten Annäherung gleich. Die Annäherung von  $\mathfrak{E}$  durch die  $n$  »starken« Glieder aus der Summe 4.9 oder 4.12 schneidet nämlich automatisch die unendlich vielen Glieder ab, die das strenge optische Feld am Ort des Dipols unendlich machen würden. Die Summe der  $n$  Wellen kann jedenfalls mit guter Annäherung als das von auswärts an die Stelle des Atoms zugestrahlte Feld  $\mathfrak{E}'$  betrachtet werden. Die gleiche Überlegung kann auch so ausgesprochen werden: da der Brechungsindex sehr nahe an 1 ist, braucht in Gliedern, die  $\alpha$  als Faktor haben, zwischen  $\mathfrak{E}$  und dem um die Polarisierung  $\mathfrak{P}$  pro Volumeinheit vermehrten Vektor  $\mathfrak{E} + \mathfrak{P} = \mathfrak{D}$  nicht unterschieden zu werden, und a fortiori nicht zwischen  $\mathfrak{E}$  und  $\mathfrak{E} - p = \mathfrak{E}'$ . Der strenge Beweis hierfür folgt aus den für sichtbares Licht erforderlichen sorgsamten Annäherungen für  $\mathfrak{E}'$ . (Vgl. auch Ziff. 12.)

## 6. Die Fundamentalgleichungen für beliebige Basis und Strahlzahl in zwei Formen.

Aus dem Ansatz 4.1 und aus dem auf die  $n$  starken Terme beschränkten daraus entstehenden Feld 4.10 bzw. 4.12 geht vermittels 5.1 die Gleichung für das Moment jedes Teilchens hervor:

$$p^k e^{2\pi i \mathbf{h}_i \mathbf{R}_i^k} = \frac{\alpha^k}{v_a} \sum_i \sum_j p_j^i e^{-2\pi i (\mathbf{h}_i \mathbf{r}^j)} \frac{k_0^2}{\mathbf{R}_i^2 - k_0^2} e^{2\pi i (\mathbf{R}_i \mathbf{R}_i^k)}. \quad (1)$$

Da  $\exp(2\pi i \mathbf{h}_i \mathbf{R}_i) = 1$ , hebt sich wegen 2.1 und 4.6 ein Teil der Exponentialfaktoren fort und das unendliche Gleichungssystem (1) reduziert sich auf das endliche System von  $Z$  Gleichungen für die  $Z$  Atomsorten der Basis:

$$p^k = \frac{\alpha^k}{v_a} \sum_i \left[ \sum_j p_j^i e^{-2\pi i (\mathbf{h}_i \mathbf{r}^j)} \right]_{\perp \mathbf{R}_i} \frac{k_0^2}{\mathbf{R}_i^2 - k_0^2} e^{2\pi i (\mathbf{h}_i \mathbf{r}^k)}. \quad (2)$$

In der eckigen Klammer steht die Strukturamplitude 4.11; wir bilden eine solche auch links durch Multiplikation mit  $\exp(-2\pi i \mathbf{h}_i \mathbf{r}^k)$  und Summation über  $k$ , und erhalten:

$$\mathfrak{S}_i = \sum_k \frac{\alpha^k}{v_a} \sum_j \mathfrak{S}_{i \perp \mathbf{R}_i} \frac{k_0^2}{\mathbf{R}_i^2 - k_0^2} e^{2\pi i (\mathbf{h}_i - \mathbf{h}_i \mathbf{r}^k)}. \quad (3)$$

Solcher Gleichungen gibt es  $n$ , entsprechend den  $n$  betrachteten starken Wellen. — Bei Vertauschung der Summenfolge zeigt sich, daß die Materialeigenschaften ausschließlich in Form der Kombinationen

$$A_m = \sum_k \frac{\alpha^k}{v_a} e^{-2\pi i (\mathbf{h}_m \mathbf{r}^k)} \quad (4)$$

eingehen. Sie sind nichts anderes als die Fourierkoeffizienten bzw. die Gewichte des reziproken Gitters, wenn man die Polarisierbarkeit als Ortsfunktion im Gitterraum betrachtet. Kontinuums- und Diskontinuumsbetrachtung gehen hier zwangsläufig ineinander über.

Die  $n$  Bewegungsgleichungen werden nunmehr

$$\mathfrak{S}_i = \sum_l A_{l-i} \mathfrak{S}_{i \perp \mathbf{R}_i} \frac{k_0^2}{\mathbf{R}_i^2 - k_0^2}. \quad (5)$$

Dies ist die auch in der Laueschen Theorie auf Maxwellscher Grundlage erreichte Ausgangsform.

An sich ist bei der Bildung von (3) aus (2) der Index  $l$  und der Fahrstrahl  $\mathbf{h}_l$  beliebig — und nicht auf die  $n$  »starken« Terme beschränkt, für die der Resonanzfaktor merklich von Null verschieden ist. Sei aber  $\mathbf{h}_l$  nicht unter den ausgezeichneten Werten, so tritt  $\mathfrak{S}_l$  in (5) links, aber nicht rechts auf.  $\mathfrak{S}_l$  ist dann nach (5) durch die  $n$  ausgezeichneten Werte einfach bestimmt — ohne daß hier eine Bedingung der Lösbarkeit



vorläge. Diese andererseits liegt vor, wenn  $\mathfrak{S}_i$  selbst zu den ausgezeichneten gehört, und wir können daher (5) bis auf weiteres als ein lineares homogenes Gleichungssystem für die  $n$  Strukturamplituden der resonanzmäßig ausgezeichneten Wellen ansehen.

Die Auflösbarkeitsbedingung dieses Systems führt eine Beziehung zwischen den in (5) zunächst unbestimmten Resonanzfaktoren, d. h. zwischen den Wellenvektoren  $\mathfrak{R}_i$  ein. Da alle  $\mathfrak{R}_i$  eindeutig durch die Lage des Ausbreitungspunktes  $A$  (Fig. 1) bestimmt werden, der selbst von dem bisher willkürlich angesetzten Vektor  $\mathfrak{r}_1 = \mathfrak{R}_1$  der Dipolwelle abhängt, so ergibt sich dessen, bzw. des Ausbreitungspunktes, Festlegung auf einer Fläche, der Dispersionsfläche. Deren Bestimmung ist das Ziel des Binnenproblems.

Man kann bemerken, daß ein lineares homogenes Gleichungssystem bereits in der Form (2) vorliegt, als dessen Unbekannte die  $Z$  Momente  $p^1 \dots p^Z$  anzusehen sind. In der Tat sind die Systeme (2) und (5) äquivalent, wenn auch sehr verschieden in der Form — das eine ein System für  $Z$ , das andere für  $n$  Unbekannte! (5) ist das Fouriertransformierte System von (2) und umgekehrt. Das ergibt sich daraus, daß  $\mathfrak{S}$  nach seiner Definition 4.11 nichts anderes ist als die Fouriertransformierte zur Momentenfunktion  $p^k$  (letztere als Ortsfunktion im Gitter betrachtet).

Für die folgenden Untersuchungen ziehen wir das System (5) dem System (2) vor, weil es die Behandlung einer beliebigen Basis zuläßt und für die nächstliegenden spezialisierten Fragestellungen die Zahl  $n$  der Teilwellen ohnehin klein ist.

### 7. Ausbreitung einer einzigen Welle. Fundamentalgleichung in normierten Größen.

Wenn die Ausbreitungsrichtung und die Wellenlänge so zum Kristallgitter abgestimmt sind, daß keine Sekundärwelle entsteht — worüber die Kugelkonstruktion Auskunft gibt — dann unterscheidet sich die Ausbreitung der einzigen Welle 1 nicht von der einer Lichtwelle in einem isotropen Medium mit Refraktionsindex  $\mu$ . Das Gleichungssystem (5) reduziert sich auf eine Gleichung, in der als Materialkonstante nur

$$A_0 = \sum_k \frac{a^k}{v_k} \quad (\text{gemäß 6.4}) \quad (1)$$

auftritt:

$$\mathfrak{S}_1 = A_0 \frac{k_0^2}{\mathfrak{R}_1^2 - k_0^2} \mathfrak{S}_{1, \mathfrak{R}_1}. \quad (2)$$

Die Gleichung zeigt erstens, daß die Strukturamplitude transversal zur

Wellennormale steht und bestimmt zweitens den Brechungsindex der Welle

$$\mu_0^2 \equiv \frac{\mathfrak{R}_1^2}{k_0^2} = A_0 + 1, \quad (3)$$

bzw. den »normalen Brechungsdefekt«  $\delta_0$ , der wie üblich durch

$$\mu = 1 - \delta_0, \quad \mu^2 - 1 = -2\delta_0 \quad (\text{bis auf Glieder } \delta^2) \quad (4)$$

definiert ist, zu

$$2\delta_0 = -A_0, \quad (5)$$

was meist positiv anzunehmen ist.

Für Röntgenfelder, die aus mehreren Wellen bestehen, läßt sich ein gemeinsamer Brechungsindex als Materialkonstante nicht angeben, es ist aber zweckmäßig, den aus (3) oder (5) bestimmten Wert als Normalwert zu bezeichnen, zumal  $A_0$  die Bedeutung des einfachen Mittelwertes der Polarisierbarkeit im Kristall hat.

Wir führen in 6.5 die dimensionslosen »Koppelungszahlen«

$$\alpha_{li} \equiv \frac{A_{li}}{A_0} = k \frac{\sum \alpha^k e^{-2\pi i(\eta_l - \eta_i, r^k)}}{\sum \alpha^k}; \quad \alpha_{ii} = 1 \quad (6)$$

und die »Resonanzzahlen«

$$r_i \equiv A_0 \frac{k_0^2}{\mathfrak{R}_i^2 - k_0^2} = \frac{\mathfrak{R}_0^2 - k_0^2}{\mathfrak{R}_i^2 - k_0^2} \quad (7)$$

ein (wobei  $\mathfrak{R}_0$  der Wellenvektor einer isolierten Welle im Medium ist, der in (2) und (3) mit  $\mathfrak{R}_1$  bezeichnet wurde). Das fundamentale Gleichungssystem 5.5 wird hiermit

$$\underline{\mathfrak{S}_i = \sum_j \alpha_{ij} r_j \mathfrak{S}_j}_{\perp \mathfrak{R}_i}. \quad (8)$$

Führt man neben dem normalen Brechungsdefekt  $\delta_0$  den Brechungsdefekt für die Ausbreitung der  $i$ -ten Welle  $\delta_i$  ein, so ist  $r_i = \frac{\delta_0}{\delta_i}$ . (9)  $r_i = 1$  bedeutet normale Phasengeschwindigkeit nach der optischen Dispersionsformel.

Die Bezeichnung der  $\alpha_{li}$  als »Koppelungszahlen« beruht darauf, daß  $\alpha_{li}$  den Strukturfaktor der Basis bedeutet, wenn nicht  $\mathfrak{R}_1$  sondern  $\mathfrak{R}_i$  als »Primär«strahl angesehen wird. Somit veranlaßt  $\alpha_{li}$  die direkte Einwirkung der Welle  $i$  auf Welle  $l$ , ein Produkt wie  $\alpha_{lj}\alpha_{ji}$  die »Umwegeinwirkung« von  $i$  auf  $l$  über die Zwischenwelle  $j$  usw. Verschwinden für einen Strahl  $k'$  alle  $\alpha_{ik'}$ , so wirkt er auf keinen anderen ein; wir nennen ihn »aktiv isoliert«. Verschwinden alle  $\alpha_{k'l}$ , so empfängt Strahl  $k'$  keine Einwirkung und heißt »passiv isoliert«. Im absorptionsfreien

Kristall (Polarisierbarkeiten  $\alpha^{(4)}$  reell) sind  $\alpha_{ik}$  und  $\alpha_{kl}$  konjugiert komplex und verschwinden gemeinsam. Bei Absorption ist, in demselben Maße als Abweichungen vom Friedelschen Satz der Zentrosymmetrie der Interferenzerscheinung entstehen, ein getrenntes Verschwinden der einen Größe möglich. Die »Selbstkoppelung«  $\alpha_{ii}$  eines Strahls ist stets 1.

Die Fundamentalgleichungen (8) sind demnach folgendermaßen direkt zu verstehen:  $\mathfrak{S}_i$  bedeutet das elektrische Gesamtmoment der Zelle, zusammengestellt unter Berücksichtigung der für die  $l$ -te Wellenrichtung eintretenden Phasenunterschiede. Die Transversalkomponente von  $\mathfrak{S}_i$  multipliziert mit der Resonanzzahl  $r_i$  gibt die Amplitude der  $i$ -ten Welle. Diese multipliziert mit der Koppelungszahl  $\alpha_{il}$  ergibt einen in die Richtung  $l$  abgespaltenen Feldanteil, bzw. bei der benutzten Normierung der Größen sofort einen Anteil des Gesamtmoments für die  $l$ -Richtung. Jedes der Gesamtmomente  $\mathfrak{S}_i$  entsteht durch Summation aller für die Richtung  $l$  induzierten Teilmomente.

Es ist physikalisch verständlich, daß für die strenge Lösung eines solchen Gleichungssystems die Umwegeinwirkungen erster und höherer Ordnung mit einer oder mehr Zwischenwellen neben den direkten Kopplungen maßgebend sein werden. Für den Kristall mit einfacher Basis sind alle Koppelungszahlen  $\alpha_{ik} = 1$ , so daß kein Unterschied zwischen einer direkten Koppelung  $\alpha_{ik}$  und einer Umwegkoppelung  $\alpha_{ij}\alpha_{jk}, \dots$  besteht: der ganze Begriff der Umwegeinwirkung wird erst im Kristall mit ausgedehnter Basis aktuell. In der Erfassung der Umwegeinwirkungen liegt die Komplikation des allgemeinen Problems.

### 8. Gitter mit einfacher Basis; Fall von $n$ Strahlen.

Bei einfacher Basis ist  $r^k = 0$  zu setzen und es sind alle

$$\alpha_{ii} = 1 \quad (7.6), \quad \mathfrak{S}_h = p \quad (4.11). \quad (1)$$

Die Fundamentalgleichung wird

$$p = \sum r_i p_{1R_i}. \quad (2)$$

Wir führen Einheitsvektoren  $s_i$  in Richtung der Wellennormalen, »Indexvektoren«  $i, \mathfrak{i}, \dots$  und die Abkürzung  $R$  ein:

$$s_i = \frac{\mathfrak{R}_i}{|\mathfrak{R}_i|}, \quad \mathfrak{i} = \sqrt{r_i} s_i, \quad R = \sum r_i. \quad (3)$$

Da  $p_{1R_i} = p - s_i (s_i p)$ , so wird die Fundamentalgleichung

$$\{(1 - R) + \sum \mathfrak{i}(\mathfrak{i} \cdot)\} p \equiv \mathfrak{I} p = 0. \quad (4)$$

Die geschweifte Klammer ist als Tensor  $\mathfrak{I}$  bezeichnet. Damit diese Gleichung



chung durch einen von Null verschiedenen Vektor  $p$  erfüllt werden kann, muß der Tensor entarten, d. h. sein dritter Skalar verschwinden<sup>1)</sup>:

$$S_3 \mathfrak{T} = 0. \quad (5)$$

Dies ist die Dispersionsgleichung.

Bekannte Formeln der Tensorrechnung<sup>2)</sup> geben sofort:

$$S_3 \mathfrak{T} = (1-R)^3 + (1-R)^2 \sum i^2 + (1-R) \frac{1}{2!} \sum \Sigma [i\bar{i}]^2 + \frac{1}{3!} \sum \Sigma \Sigma (i[\bar{i}I])^2. \quad (6)$$

Nach der Definition (3) ist  $\sum i^2 = R$  und es bleibt unter Wiedereinführung der Richtungsvektoren  $s_i$  und Resonanzzahlen  $r_i$  die Dispersionsgleichung:

$$D = \frac{1}{3!} \sum_{i\bar{k}l} r_i r_k r_l (s_i [s_k s_l])^2 + \frac{1}{2!} (1-R) \sum_{i\bar{k}} r_i r_k [s_i s_k]^2 + (1-R)^2 = 0. \quad (7)$$

Das ist die von früher her bekannte, für beliebige Zahl  $n$  von Wellen gültige Gleichung, die ohne jede Näherung — mit Ausnahme der betr. das erregende Feld — gewonnen ist.

### 9. Gitter mit Basis; $n=2$ Strahlen.

Auch dieser Fall läßt sich noch bequem und sehr vollständig mit Tensormethoden behandeln. Die Fundamentalgleichungen sind nach 7.8:

1) Der Vektor  $q = \mathfrak{T}p$  geht durch affine Verzerrung aus  $p$  hervor. Soll  $q = 0$  sein, so muß der Tensor zu einer Projektion von  $p$  auf eine Ebene oder Gerade entarten, zu der  $p$  dann senkrecht stehen muß. Das heißt: das Verhältnis der Volumina nach und vor der Transformation — das ist die Bedeutung des dritten Skalars oder der Determinante des Tensors — muß Null sein.

2) Die folgenden Formeln der Tensor-(Affinor-)Rechnung werden nachstehend gebraucht — vgl. J. Spielrein, Vektorrechnung. 2. Aufl. 1926, Verlag Konrad Wittwer, Stuttgart.

Sei der Affinor als Summe von 3 oder mehr dyadischen Produkten gegeben:

$$\Phi = \sum_{\lambda} a_{\lambda} (b_{\lambda} \cdot), \quad (8)$$

so ist der erste, zweite und dritte Skalar:

$$\begin{aligned} S_1 &= \sum_{\lambda} (a_{\lambda} b_{\lambda}) \\ S_2 &= \frac{1}{2} \sum_{\lambda \mu} \Sigma ([a_{\lambda} a_{\mu}] [b_{\lambda} b_{\mu}]) \\ S_3 &= \frac{1}{6} \sum_{\lambda \mu \nu} \Sigma \Sigma (a_{\lambda} [a_{\mu} a_{\nu}]) \cdot (b_{\lambda} [b_{\mu} b_{\nu}]). \end{aligned} \quad (9)$$

Sei ferner  $\mathfrak{T} = (\varrho + \Phi)$ , wo  $\varrho$  ein skalarer Faktor (mal dem Identitätstensor), so ist (a. a. O. S. 349 u. Formelsammlung Formeln 567—569):

$$\begin{aligned} S_1 \mathfrak{T} &= 3\varrho + S_1 \Phi \\ S_2 \mathfrak{T} &= 3\varrho^2 + 2S_1 \Phi + S_2 \Phi \\ S_3 \mathfrak{T} &= \varrho^3 + \varrho^2 S_1 \Phi + \varrho S_2 \Phi + S_3 \Phi. \end{aligned} \quad (10)$$

$$\begin{aligned}\mathfrak{S}_1 &= \alpha_{11} r_1 \mathfrak{S}_{1_1} + \alpha_{12} r_2 \mathfrak{S}_{2_1}, \\ \mathfrak{S}_2 &= \alpha_{21} r_1 \mathfrak{S}_{1_1} + \alpha_{22} r_2 \mathfrak{S}_{2_1}.\end{aligned}\quad (1)$$

Wir spalten von den Vektoren  $\mathfrak{S}_i$  die Transversalkomponenten ab, indem wir setzen:

$$\mathfrak{S}_i = \sigma_i \mathfrak{s}_i + \mathfrak{I}_i, \quad (\mathfrak{I}_i \mathfrak{s}_i) = 0. \quad (2)$$

Führen wir dann neue Koeffizienten

$$c_{ik} = \alpha_{ik} r_k \quad (3)$$

ein, so geht System (1) über in

$$\begin{aligned}(\alpha_{11} r_1 - 1) \mathfrak{I}_1 + \alpha_{12} r_2 \mathfrak{I}_2 &= \sigma_1 \mathfrak{s}_1 = (c_{11} - 1) \mathfrak{I}_1 + c_{12} \mathfrak{I}_2 \\ \alpha_{21} r_1 \mathfrak{I}_1 + (\alpha_{22} r_2 - 1) \mathfrak{I}_2 &= \sigma_2 \mathfrak{s}_2 = c_{21} \mathfrak{I}_1 + (c_{22} - 1) \mathfrak{I}_2.\end{aligned}\quad (4)$$

Durch skalare Multiplikation mit  $\mathfrak{s}_1$  bzw.  $\mathfrak{s}_2$  folgen  $\sigma_1$  und  $\sigma_2$ , so daß ein dem ursprünglichen noch völlig gleichwertiges, nur die  $\mathfrak{I}_i$  enthaltendes Gleichungssystem ist:

$$\begin{aligned}(c_{11} - 1) \mathfrak{I}_1 + c_{12} (1 - \mathfrak{s}_1 (\mathfrak{s}_1 \cdot)) \mathfrak{I}_2 &= 0 \\ c_{21} (1 - \mathfrak{s}_2 (\mathfrak{s}_2 \cdot)) \mathfrak{I}_1 + (c_{22} - 1) \mathfrak{I}_2 &= 0.\end{aligned}\quad (5)$$

Dies System läßt sich entkoppeln, indem  $\mathfrak{I}_2$  bzw.  $\mathfrak{I}_1$  aus der zweiten bzw. ersten Gleichung entnommen und in die andre eingesetzt wird; dabei sind die Gleichungen mit  $(c_{22} - 1)$  bzw.  $(c_{11} - 1)$  zu erweitern:

$$\begin{aligned}\{(c_{11} - 1)(c_{22} - 1) - c_{12} c_{21} (1 - \mathfrak{s}_1 \mathfrak{s}_1 \cdot) (1 - \mathfrak{s}_2 \mathfrak{s}_2 \cdot)\} \mathfrak{I}_1 &= 0 = \Theta_1 \mathfrak{I}_1 \\ \{-c_{21} c_{11} (1 - \mathfrak{s}_2 \mathfrak{s}_2 \cdot) (1 - \mathfrak{s}_1 \mathfrak{s}_1 \cdot) + (c_{22} - 1)(c_{11} - 1)\} \mathfrak{I}_2 &= 0 = \Theta_2 \mathfrak{I}_2.\end{aligned}\quad (6)$$

Die Tensoren  $\Theta_1$  und  $\Theta_2$  sind konjugiert, da sie durch Vertauschung der Faktoren der Dyaden auseinander hervorgehen; ihre dritten Skalare sind daher gleich und es gibt nur eine Lösbarkeitsbedingung

$$S_3 \Theta_1 = 0. \quad (7)$$

Wir spalten  $\Theta_1$  in die Determinante aus den Koeffizienten  $c$  und in einen Tensor  $\Phi$ :

$$\begin{aligned}\Theta_1 &= \begin{vmatrix} c_{11} - 1 & c_{12} \\ c_{21} & c_{22} - 1 \end{vmatrix} + c_{12} c_{21} \{ \mathfrak{s}_1 \mathfrak{s}_1 \cdot + \mathfrak{s}_2 \mathfrak{s}_2 \cdot - (\mathfrak{s}_1 \mathfrak{s}_2) \mathfrak{s}_1 \mathfrak{s}_2 \cdot \} \\ &= \Delta + c_{12} c_{21} \Phi\end{aligned}\quad (8)$$

Sind  $S_1 \Phi$ ,  $S_2 \Phi$ ,  $S_3 \Phi$  die drei Skalare von  $\Phi$ , die nach den Formeln (8. 9) leicht zu berechnen sind, wobei  $S_3 \Phi = 0$  wird, so ergibt sich

$$\begin{aligned}S_3 \Theta_1 &= \Delta^3 + \Delta^2 c_{12} c_{21} S_1 \Phi + \Delta (c_{12} c_{21})^2 S_2 \Phi + (c_{12} c_{21})^3 S_3 \Phi \\ &= \Delta [\Delta^2 + \Delta c_{12} c_{21} (2 - (\mathfrak{s}_1 \mathfrak{s}_2)^2) + (c_{12} c_{21})^2 [\mathfrak{s}_1 \mathfrak{s}_2]^2] \\ &= \Delta (\Delta + c_{12} c_{21}) \{ \Delta + c_{12} c_{21} [\mathfrak{s}_1 \mathfrak{s}_2]^2 \}.\end{aligned}\quad (9)$$

Setzt man den Wert des mittleren Faktors ein, so ergibt sich als Dispersionsgleichung

$$D^* \equiv \Pi \cdot \Delta \cdot F = (c_{11} - 1)(c_{22} - 1) \cdot \Delta \cdot \{ \Delta + c_{12} c_{21} [\mathfrak{s}_1 \mathfrak{s}_2]^2 \} = 0. \quad (10)$$



Vergleichen wir diese Bedingung mit der entsprechenden für einen Kristall mit einfacher Basis, nämlich nach 8.7 (ausgeschrieben)

$$D' = (1 - R) \{1 - R + r_1 r_2 [s_1 s_2]^2\} = 0. \quad (11)$$

Für die einfache Basis wird nach 3 und 7.6  $c_{ik} = r_k$ ; ferner  $\Delta = 1 - R$ . Es ist also  $D' = \Delta \cdot F$  in der obigen Bezeichnungsweise. Das Produkt  $II$  dürfte durch die Entkoppelung der Gleichungen (5) und die hierzu nötige Erweiterung mit dem einen oder andern der Faktoren von  $II$  entstehen und nicht eigentlich zur Dispersionsbedingung zu zählen sein. Verschwinden von  $II$  ist, wie aus der Gl. (5) zu ersehen, nur dann möglich, wenn die Strahlen  $s_1$  und  $s_2$  senkrecht aufeinander stehen und indem beide Faktoren von  $II$  zugleich Null sind. In diesem Fall wird aber die gleiche Aussage bereits durch  $F=0$  geliefert, und es wäre nur störend für die allgemeinen Betrachtungen, wenn in dem Sonderfall  $s_1 \perp s_2$  eine überzählige Lösung der Gleichungen in der Dispersionsgleichung angedeutet würde. Indem wir also den Faktor  $II$  fortlassen, schreiben wir die Dispersionsgleichung für den Fall  $n=2$ :

$$D = \Delta \cdot F = \Delta \{ \Delta + c_{12} c_{21} [s_1 s_2]^2 \} = 0. \quad (12)$$

Diese Gleichung wurde bereits den früheren Angaben<sup>1)</sup> über das Eingehen des Strukturfaktors in die Reflexionsformeln zugrunde gelegt. Um die Dispersionsfläche daraus abzuleiten, schreiben wir unter Einführung der Resonanzzahlen

$$\Delta = (r_1 - 1)(r_2 - 1) - r_1 r_2 \alpha_{12} \alpha_{21} = r_1 r_2 [(1 - 1/r_1)(1 - 1/r_2) - \alpha_{12} \alpha_{21}] \quad (13)$$

$$F = r_1 r_2 [(1 - 1/r_1)(1 - 1/r_2) - (s_1 s_2)^2 \alpha_{12} \alpha_{21}].$$

Schlagen wir im reziproken Gitter um die Punkte  $1 = (000)$  und  $2 = (hkl)$  die Lorentzkugeln, d. s. Kugeln mit dem Radius  $R_0$  des normalen Wellenvektors für das Kristallinnere, und führen wir von ihrem Schnittpunkt, dem Lorentzpunkt  $Lo$ , in der Ebene der Strahlen die Verschiebung  $v$  ein, die von  $Lo$  aus zu einem Punkt der Dispersionsfläche führt (Fig. 2), so ist

$$R_i = R_{0i} - v, \quad \frac{1}{r_i} = \frac{R_i^2 - k_0^2}{R_0^2 - k_0^2} = 1 - \frac{2(R_{0i} v)}{R_0^2 - k_0^2} + \frac{v^2}{R_0^2 - k_0^2} \quad (14)$$

und unter Vernachlässigung der höheren Potenzen des gegen  $R$  stets sehr kleinen  $v$  wird aus  $\Delta = 0$

$$(R_{01} v)(R_{02} v) = \frac{\alpha_{12} \alpha_{21}}{4} (R_0^2 - k_0^2)^2. \quad (15)$$

Diese Gleichung zweiten Grades in  $v$  stellt einen Kegelschnitt dar, und zwar eine Hyperbel mit den Asymptoten  $(R_{0i} v) = 0$ , d. h. in dieser Nähe-

1) Physik. Z. 26 (1925) 29.

rung mit den Lorentzkugeln als Asymptoten. Ist  $\vartheta$  der Bragg'sche Winkel, so findet man für Verschiebungen  $v$  in der reflektierenden Ebene den Scheitelabstand  $SS = 2v_{\min}$  aus

$$\mathfrak{R}_0^2 \cos \vartheta v_{\min}^2 = \frac{\alpha_{12} \alpha_{21}}{4} (\mathfrak{R}_0^2 - k_0^2)^2. \quad (16)$$

Gegenüber der entsprechenden Schale für den Kristall mit zusammengerückter Basis  $r^k = 0$ , wo 1 statt  $\alpha_{12} \alpha_{21}$  stände, ist der Scheitelabstand um den Faktor  $\sqrt{\alpha_{12} \alpha_{21}}$ , d. h. für den absorptionsfreien Kristall um die Strukturamplitude des Reflexes als Faktor, verkleinert.

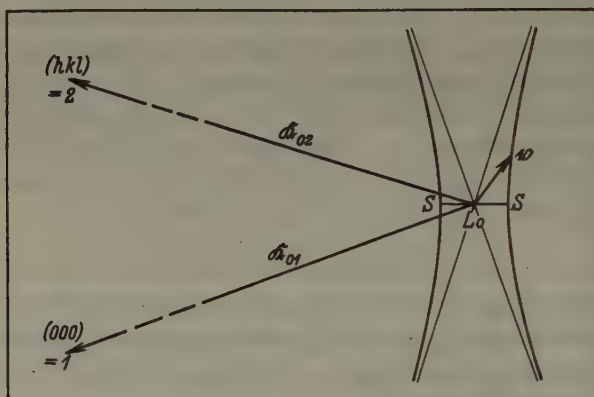


Fig. 2. Dispersionsfläche für 2 Strahlen und Schwingung senkrecht zur Strahlenebene.  $L_0$  Lorentzpunkt. Die Wellenvektoren  $\mathfrak{R}_{01}$  und  $\mathfrak{R}_{02}$  sind in Wahrheit etwa  $10^5$  mal so lang wie der Scheitelabstand der Dispersionshyperbel.

Die Schale  $\Delta = 0$  gilt für Schwingungen senkrecht zur Ebene der Strahlen. Für Schwingungen in der Strahlenebene gibt  $F = 0$  das Gesetz der Fortpflanzung. Es entsteht gegenüber der bisherigen Betrachtung als einziger Unterschied, daß  $\alpha_{12} \alpha_{21}$  durch  $\alpha_{12} \alpha_{21} \cdot \cos^2 \chi$  zu ersetzen ist, wo  $\chi = 2\vartheta$  der Winkel zwischen den beiden Strahlen ist. Daher wird der Scheitelabstand jetzt

$$SS = 2v_{\min} = \sqrt{\alpha_{12} \alpha_{21}} \frac{\cos 2\vartheta}{\cos \vartheta} \frac{\mathfrak{R}_0^2 - k_0^2}{|\mathfrak{R}_0|}. \quad (17)$$

Auch dieser Abstand ist bei ausgedehnter Basis um die Strukturamplitude kleiner als bei kondensierter Basis.

Den Scheitelabständen proportional sind bekanntlich bei symmetrischer Braggreflexion die Winkelbereiche der Totalreflexion und somit die Intensitäten.



10. Allgemeine Dispersionsbedingung bei  $n$  Strahlen.

Führen wir wie in 9.2 und 9.3 die Transversalkomponenten  $\mathfrak{I}$  der Vektoren  $\mathfrak{S}$  und die Koeffizienten  $c_{ik}$  ein, so geht das Fundamentalsystem 7.8 über in

$$\begin{aligned}\sigma_1 \mathfrak{s}_1 &= (c_{11} - 1) \mathfrak{I}_1 + c_{12} \mathfrak{I}_2 + c_{13} \mathfrak{I}_3 + \dots \\ \sigma_2 \mathfrak{s}_2 &= c_{21} \mathfrak{I}_1 + (c_{22} - 1) \mathfrak{I}_2 + c_{23} \mathfrak{I}_3 + \dots\end{aligned}\quad (1)$$

Hierin sehen wir die  $\mathfrak{I}$  als die Unbekannten an und wollen sie vermittels der auf den linken Seiten stehenden Vektoren ausdrücken, von denen wenigstens die Richtung bekannt ist.

Es sind nun zwei Fälle zu unterscheiden: entweder ist die Determinante

$$\Delta = \begin{vmatrix} c_{11}-1 & c_{12} & c_{13} & \dots \\ c_{21} & c_{22}-1 & \dots & \dots \\ c_{31} & c_{32} & \dots & \dots \end{vmatrix} \quad (2)$$

Null — dann ist die Auflösung im beschriebenen Sinne nur möglich, wenn die  $\sigma_i$  alle verschwinden oder die  $\sigma_i \mathfrak{s}_i$  einer — im allgemeinen nicht erfüllbaren — Beschränkung unterliegen,

oder aber es ist  $\Delta \neq 0$  und die Auflösung begegnet keinen Schwierigkeiten.

A.  $\Delta \neq 0$ .

Mit der Umbenennung der Koeffizienten

$$b_{ii} = c_{ii} - 1, \quad b_{ik} = c_{ik}, \quad \text{Det } b_{ik} = \Delta \quad (3)$$

ist das System (1):

$$\sum_k b_{ik} \mathfrak{I}_k = \sigma_i \mathfrak{s}_i \quad (4)$$

und daher

$$\mathfrak{I}_i = \frac{1}{\Delta} \begin{vmatrix} b_{11} & b_{12} & \dots & \sigma_1 \mathfrak{s}_1 \dots \\ b_{21} & b_{22} & \dots & \sigma_2 \mathfrak{s}_2 \dots \\ \dots & \dots & \dots & \dots \end{vmatrix} = \frac{1}{\Delta} \sum_j \sigma_j \mathfrak{s}_j \cdot e_{ji}, \quad (5)$$

wenn

$$e_{ji} \text{ die (algebraischen) Unterdeterminanten von } |b_{jk}| \quad (6)$$

bezeichnet.

Nun muß definitionsgemäß  $\mathfrak{I}_i$  senkrecht auf  $\mathfrak{s}_i$  stehen, was für die noch unbestimmten  $\sigma_i$  folgendes System von  $n$  homogenen linearen Gleichungen bedeutet:

$$\text{für jedes } l: \quad \sum_i \sigma_i (\mathfrak{s}_i \mathfrak{s}_l) e_{li} = 0. \quad (7)$$

Die triviale Lösung: alle  $\sigma_i = 0$ , würde die triviale Lösung: alle  $\mathfrak{I}_i = 0$  nach sich ziehen. Es ist daher als Lösbarkeitsbedingung von (7) zu fordern:

$$F = \begin{vmatrix} e_{11} & (s_2 s_1) e_{21} & (s_3 s_1) e_{31} & \dots \\ (s_1 s_2) e_{12} & e_{22} & (s_3 s_2) e_{32} & \dots \\ (s_1 s_3) e_{13} & (s_2 s_3) e_{23} & e_{33} & \dots \\ \dots & \dots & \dots & \dots \end{vmatrix} = 0. \quad (8)$$

Ist diese Bedingung erfüllt, so ergeben sich die Unbekannten  $s_i$  proportional zu den Unterdeterminanten irgendeiner der Zeilen aus  $F$ . Es heiße

$$f_{ki} \text{ der zum Glied } (s_k s_j) e_{kj} \text{ gehorende Minor von } F \quad (9)$$

und es sei  $\lambda_j$  ein zu der Entnahme aus der Zeile  $j$  gehorender Proportionalitätsfaktor. Dann ist aus (7) zu entnehmen

$$\sigma_i = \lambda_j f_{ji} \quad (10)$$

und nach (5) als Lösung von (1)

$$\mathfrak{I}_i = \frac{\lambda_j}{\Delta} \sum_k s_i f_{ki} e_{ki} \quad (11)$$

und schließlich

$$\mathfrak{S}_i = \frac{\lambda_j}{\Delta} \sum_k s_i f_{ki} e_{ki} + \lambda_j f_{ji} s_i. \quad (12)$$

Der allen  $\mathfrak{I}$  bzw.  $\mathfrak{S}$  gemeinsame Faktor  $\lambda_j$  kann durch eine Normierung festgelegt werden.

### B. $\Delta = 0$ .

1. Im allgemeinen müssen alle  $\sigma_i$  verschwinden, so daß die Gl. (1) bzw. (4) homogen sind. Die Lösung von (4) besagt, daß die  $\mathfrak{I}_i$  proportional den Unterdeterminanten  $e_{ji}$  einer beliebigen Zeile der  $\text{Det } b_{ik}$  sind. Der Proportionalitätsfaktor ist ein beliebiger Vektor  $v_j$ :

$$\mathfrak{I}_i = e_{ji} v_j. \quad (13)$$

Wir führen nun den Begriff eines nichtentarteten Strahlenbüschels der  $n$  Wellenvektoren  $\mathfrak{R}_i$  bzw. Einheitsvektoren  $s_i$  ein, indem wir definieren: Entartung liegt vor, sobald mehr als ein  $s$  in einer Richtung (+ oder -!) liegt oder mehr als zwei Vektoren  $s$  in eine Ebene fallen. Entartung tritt also u. a. auf, wenn gleichzeitig mehr als zwei Flächen einer Zone reflektieren.

Im Falle der Nichtentartung kann nun  $v_j$  höchstens auf zwei Vek-

toren  $s$ , etwa auf  $s_k$  und  $s_{l'}$  senkrecht stehen. Infolgedessen müssen nach (13) wegen der Transversalität der  $\mathfrak{I}$

$$\text{alle } e_{jl} = 0 \text{ außer für } l = l' \text{ oder für } k' \text{ und } l'. \quad (14)$$

Das heißt aber, daß das Interferenzfeld sich auf eine Welle oder ein Wellenpaar reduziert und alle anderen  $\mathfrak{I}$  und  $\mathfrak{S}$  unabhängig davon sind, bzw. verschwinden können. Es ist leicht zu zeigen, daß in diesem Fall die bekannten Wellengeschwindigkeiten entstehen:

a) nur  $e_{j'l'} \neq 0$ . Wegen  $\Delta = \sum_l b_{jl} e_{jl} = 0$  muß  $b_{j'l'} = 0$  sein. Nehmen wir  $j = l'$ , so ergibt  $b_{l'l} = c_{l'l} - 1 = r_{l'} - 1 = 0$  nach 7.7 die Normalausbreitung des aktiv-isoliert auftretenden Strahls  $l'$ .

b) nur  $e_{j'l'}$  und  $e_{jk'} \neq 0$ . Wegen

$$\Delta = b_{j'l'} e_{j'l'} + b_{jk'} e_{jk'} = 0 \quad (15)$$

folgt aus (13)

$$\mathfrak{I}_l / \mathfrak{I}_k = e_{j'l'} / e_{jk'} = -b_{jk'} / b_{j'l'}. \quad (16)$$

Setzt man  $j$  einmal gleich  $k'$ , dann gleich  $l'$ , so muß das Verhältnis davon unberührt bleiben. In  $c$  ausgedrückt:

$$\frac{b_{k'k'}}{b_{k'l'}} = \frac{c_{k'k'} - 1}{c_{k'l'}} = \frac{b_{l'k'}}{b_{l'l'}} = \frac{c_{l'k'}}{c_{l'l'} - 1}$$

oder

$$\Delta = (c_{k'k'} - 1)(c_{l'l'} - 1) - c_{k'l'} c_{l'k'} = 0,$$

das ist aber nach 9.12 die Dispersionsgleichung zweier Strahlen  $k'l'$  bei Schwingung  $p$  senkrecht zur gemeinsamen Ebene.

2. Gleichungssystem (4) ist trotz  $\Delta = 0$  ohne das Verschwinden sämtlicher Längskomponenten  $\sigma_i s_i$  lösbar, wenn diese gewissen Einschränkungen unterliegen. Aus (5) ist ersichtlich, daß mit  $\Delta \rightarrow 0$  jedenfalls für alle  $l$  im Limes gelten muß

$$\lim_{\Delta \rightarrow 0} \sum_i \sigma_i s_i e_{il} = 0. \quad (18)$$

Dies homogene Gleichungssystem für die Längskomponenten hat als Lösung:  $\sigma_i s_i$  proportional den Unterdeterminanten  $\varepsilon_{il}$  einer beliebigen Zeile des Koeffizientenschemas der  $e_{il}$ . Nun sind die  $e_{il}$  selbst Unterdeterminanten der  $b_{il}$ , deren  $\text{Det } b_{il} = \Delta$  vor dem Grenzübergang noch  $\neq 0$  ist. Es gilt dann

$$e_{il} = \Delta^{n-2} b_{il} \quad (19)$$

und daher

$$\sigma_i s_i = \lim_{\Delta \rightarrow 0} \varepsilon_{il} u_i = \lim_{\Delta \rightarrow 0} \Delta^{n-2} b_{il} u_i. \quad (20)$$



$u_l$  ist dabei ein beliebiger vektorieller Proportionalitätsfaktor, der je nach der Zeile  $l$  von (18), aus der die Bestimmung der Längskomponenten vorgenommen wurde, zu wählen ist. Er muß mit  $\Delta \rightarrow 0$  genügend stark unendlich genommen werden, so daß mindestens ein endlicher Wert  $\sigma_k s_k$  entsteht (sonst haben wir Fall 1).

Ist nun das Strahlenbüschel nicht-entartet, so kann  $u_l$  höchstens die Richtung eines Strahls  $s_k$ , haben. Daraus folgt, daß alle  $b_{li}$  außer für  $l = i = k'$  verschwinden müssen. Der Strahl  $k'$  ist also wieder aktiv-isoliert. Nach (4) wäre ferner  $b_{kk'} \mathfrak{T}_{k'} = \sigma_k s_k = b_{kk'} \Delta^{n-2} u_k$  — was wegen der Richtungen der Vektoren nur möglich ist entweder bei  $b_{kk'} = 0$ , d. h. bei Normalausbreitung der isolierten transversalen Welle (vgl. oben), oder wenn  $\mathfrak{T}_{k'} = 0$  ist und der willkürliche Vektor  $u_k$  nicht genügend stark unendlich gewählt wird, so daß  $\Delta^{n-2} u_k = 0$  wird. In diesem letzteren Fall würde in der Richtung  $s_k$  eine rein longitudinale Dipolwelle bestehen, die bekanntlich kein optisches Feld liefert und daher auch keinen Einschränkungen bezüglich ihrer Phasengeschwindigkeit unterliegt.

C. Zusammenfassend stellen wir fest: Die Lösung des allgemeinen Gleichungssystems (1) verlangt entweder  $\Delta = 0$  oder  $F = 0$ . Im ersten Fall zerfällt das  $n$ -fache Interferenzfeld in isolierte Einzelfelder, die sich nach den einfacheren Gesetzen für weniger hoch zusammengesetzte Felder ausbreiten. Bei »nicht-entarteten« Feldern sind als isolierte Teilfelder nur Einzelstrahlen oder Strahlenpaare (mit Schwingung senkrecht zu ihrer Ebene) möglich. Entsprechend werden bei Entartungen auch Strahlen entgegengesetzter Richtungen, ebene Strahlenfächer und ähnliche Gebilde innerhalb des Gleichungssystems (1) eine isolierte Existenz führen können und sich nach ihren eignen, einfacheren Gesetzen verhalten, falls die Besonderheit der Koppelungskoeffizienten die Isolierung gegenüber den anderen Strahlen verbürgt. Algebraisch sind das die Fälle, in denen der »Rang« des Gleichungssystems (1) unter  $n$  fällt. Um hier nicht die Einzelheiten betrachten zu müssen, um aber doch diese Fälle mit zu umfassen, schreiben wir die Dispersionsbedingung im allgemeinen Fall:

$$\Delta \cdot F = \begin{vmatrix} c_{11}^{-1} & c_{12} & \dots \\ c_{21} & c_{22}^{-1} & \dots \\ \dots & \dots & \dots \end{vmatrix} \cdot \begin{vmatrix} e_{11} & (s_2 s_1) e_{21} & \dots \\ (s_1 s_2) e_{12} & e_{22} & \dots \\ \dots & \dots & \dots \end{vmatrix} = 0. \quad (21)$$

$$\left( c_{ik} = \alpha_{ik} r_k = \frac{\sum_j \alpha(j) e^{-2\pi i (b_j - b_k r)} }{\sum_j \alpha(j)} \cdot \frac{\Re_0^2 - k_0^2}{\Re_1^2 - k_0^2}, e_{ik} = \frac{\text{Minor der Determinante } \Delta}{\Delta} \right).$$

## 11. Rückweg zum Gitter mit einfacher Basis.

Es ist der Bedingung 10.21 keineswegs unmittelbar anzusehen, daß sie für das einfache Gitter dieselbe Aussage enthält wie die Dispersionsbedingung 8.7.

In der Tat ist es der Fall; der Nachweis ist methodisch wichtig und führt im Verständnis des unterschiedlichen Verhaltens von Gittern mit und ohne Basis weiter.

Für einfache Basis ist

$$c_{ii} = r_i; \quad c_{ik} = r_k; \quad (1)$$

mit der Abkürzung  $\sigma_i = 1/r_i$  wird<sup>1)</sup>

$$\Delta = \begin{vmatrix} r_1 - 1 & r_2 r_3 \dots \\ r_1 r_2 - 1 & r_3 \dots \\ r_1 r_2 \dots & \dots \end{vmatrix} = \Pi r \begin{vmatrix} 1 - \sigma_1 & 1 & 1 \\ 1 & 1 - \sigma_2 & 1 \\ 1 & 1 & 1 - \sigma_3 \end{vmatrix} = (-1)^n \{1 - \Sigma r_i\}. \quad (2)$$

Setzen wir in Erweiterung von 8.3

$$\Sigma r_i = R, \quad \varrho_i = (1 - R)/r_i, \quad (4)$$

so wird

$$\Delta = (-1)^n (1 - R). \quad (5)$$

1) Im folgenden wird wiederholt die Entwicklung einer  $n$ -reihigen Determinante mit zusammengesetzten Diagonalgliedern nach Determinanten mit einfachen Diagonalgliedern benutzt. Sei

$$A^0 = \begin{vmatrix} a_{11} & a_{12} & a_{13} \dots \\ a_{21} & a_{22} & \dots \\ \dots & a_{33} \dots \\ \dots & \dots \end{vmatrix} \text{ und } A_{ii}^0 \dots \Pi$$

ihre Unterdeterminante, die durch Streichen der Zeilen und Kolonnen  $i, j, \dots l$  entsteht, so ist leicht folgende Entwicklung zu beweisen:

$$\begin{aligned} A &= \begin{vmatrix} a_{11} - b_1 & a_{12} & a_{13} & \dots \\ a_{21} & a_{22} - b_2 & a_{23} & \dots \\ a_{31} & a_{32} & a_{33} - b_3 & \dots \\ \dots & \dots & \dots & \dots \end{vmatrix} \\ &= A^0 - \sum_i b_i A_{ii}^0 + \frac{1}{2!} \sum_{i,j} b_i b_j A_{iijj}^0 - \dots + (-1)^{n+2} \Pi b \frac{1}{2} \sum_{i,j} \frac{a_{ii} a_{jj} - a_{ij} a_{ji}}{b_i b_j} \\ &\quad + (-1)^{n-1} \Pi b \sum_i \frac{a_{ii}}{b_i} + (-1)^n \Pi b. \end{aligned} \quad (3)$$

Hier sind die Anfangs- und die Schlußglieder der Entwicklung ausgeschrieben worden;  $\Pi b$  bedeutet das Produkt aller  $b_i$ . Die Zahlenfaktoren  $\frac{1}{2!}, \frac{1}{3!}, \dots$  setzen voraus, daß die Indizes der mehrfachen Summen unabhängig voneinander alle Werte  $i \dots n$  durchlaufen, jedoch stets  $i \neq j \neq l \dots$ ; bei der Festsetzung  $i < j < l \dots$  fallen die Zahlenfaktoren fort.

Bei der Entwicklung von  $\Delta$  (s. o.) bleiben nur die beiden letzten Glieder stehen.

Zur Aufstellung der Determinante  $F$  werden die Unterdeterminanten  $e_{ik}$  von  $\Delta$  benötigt. Man findet einfach:

$$e_{ik} = (-)^{n-1} r_i; \quad e_{ii} = (-)^{n-1} \{r_i + 1 - R\}. \quad (6)$$

Nach 10.8 wird  $F$ , wenn aus den Kolonnen die den Gliedern gemeinsamen  $r$ -Faktoren herausgenommen werden:

$$F = \Pi r \begin{vmatrix} 1 + \varrho_1(s_1 s_2) & (s_1 s_3) & \dots (s_1 s_n) \\ (s_2 s_1) & 1 + \varrho_2(s_2 s_3) \dots (s_2 s_n) \\ \vdots & \vdots & \ddots \vdots \\ (s_i s_1) & (s_i s_2) & \dots (s_i s_n) \end{vmatrix}. \quad (7)$$

Wir entwickeln dies nach (3) unter Berücksichtigung des Vorzeichens in den Diagonalgliedern. Die Determinanten  $A^0, A^0_{ii}, \dots$  bis zu denjenigen, die nur noch dreireihig sind, verschwinden. Denn sie haben die Form

$$\begin{vmatrix} s_1 s_1 & s_1 s_2 & s_1 s_3 & \dots & s_1 s_i \\ s_2 s_1 & s_2 s_2 & s_2 s_3 & \dots & s_2 s_i \\ \vdots & \vdots & \vdots & \ddots & \vdots \\ s_i s_1 & s_i s_2 & s_i s_3 & \dots & s_i s_i \end{vmatrix} \quad (8)$$

und im Fall der Nichtentartung des Bündels kann  $s_i = \sigma_1 s_1 + \sigma_2 s_2 + \sigma_3 s_3$  durch die drei ersten Vektoren linear dargestellt werden. Daher bleibt

$$F = \Pi r \cdot \Pi \varrho \left\{ 1 + \sum_i \frac{1}{\varrho_i} + \frac{1}{2!} \sum_{i,j} \frac{1 - (s_i s_j)^2}{\varrho_i \varrho_j} + \frac{1}{3!} \sum_{i,j,l} \frac{A^{ijln}}{\varrho_i \varrho_j \varrho_l} \right\}, \quad (9)$$

worin die Determinante

$$A^{ijln} = \begin{vmatrix} 1 & s_i s_j & s_i s_l \\ s_j s_i & 1 & s_j s_l \\ s_l s_i & s_l s_j & 1 \end{vmatrix} = (s_i [s_j s_l])^2 \quad (10)$$

ist. Daher ist

$$F = (1-R)^{n-3} \left\{ \frac{1}{3!} \sum r_i r_j r_l (s_i [s_j s_l])^2 + (1-R) \frac{1}{2!} \sum [s_i s_j]^2 r_i r_j + (1-R)^2 \right\}. \quad (11)$$

Die geschweifte Klammer ist genau  $D$  aus 8.7!

Es scheint hiernach so, als könnte allein die Bedingung  $F = 0$  als Dispersionsbedingung genügen, da ja ab  $n = 4$  das Hinzufügen des Faktors  $\Delta$  wegen (5) nichts Neues bedeutet. Es ist jedoch zu bemerken, daß die entarteten Bündel mit zerfallendem optischen Feld in der Bedingung  $F = 0$  nicht enthalten sind. Man nehme z. B. den Fall dreier Strahlen, von denen  $s_3$  senkrecht auf der Ebene  $(s_1, s_2)$  steht. Ein möglicher Schwingungszustand ist dieser: Schwingungsamplitude der Dipole parallel  $s_3$ , daher verschwindende Amplitude für Welle 3; Ausbreitungsweise wie für die isolierten Strahlen 1 und 2 geregelt durch  $1 - R = 0$ . Die geschweifte Klammer in (11) verschwindet für diesen Fall nicht;



der Faktor davor ist 1.  $F = 0$  enthält also diese Möglichkeit für das optische Feld nicht, wohl aber die Gleichung (10.21):  $\Delta \cdot F = 0$ . Auch bei  $n = 2$  und beliebiger Basis ist die volle Gleichung notwendig, um beide Schalen der Dispersionsfläche zu liefern.

## 12. Rückblick: Gültigkeitsbereich der Dispersionsbedingung $\Delta \cdot F = 0$ .

Das zugrunde gelegte Modell des völlig periodischen Kristallgitters sowie die Darstellung der Streuwirkung eines Atoms bzw. eines Volumenelements der Zelle durch die auf einer Polarisierbarkeit beruhende Dipolwirkung — dies sind zwei Annahmen, die dem Bedürfnis einer besseren Annäherung an die tatsächlichen Verhältnisse nicht auf die Dauer genügen können (Baufehler, Wärme- und Nullpunktsbewegung; quantenmechanischer Streuprozess). Jedoch sind sie zunächst notwendig, um die Ausbreitungsgesetze am einfachsten und völlig definierten Modell studieren zu können. Daß die Frage Kontinuum—Diskontinuum dabei unwesentlich ist, wurde in § 1 betont. Wir halten an dem Modell deshalb vorerst fest, da es uns erlaubt ohne Mittelwertbildungen und anderen statistischen Einschlag auszukommen.

Für dieses Modell bedeutet die Dispersionsbedingung  $\Delta \cdot F = 0$  eine strenge oder fast strenge Bedingung für optische Felder aller Wellenlängen, d. h. gleichzeitig für Licht- und Röntgenfelder.

Denn sie beruht außer auf allgemeinen Rechenmethoden

1. auf dem Ansatz der ebenen Dipolwelle 4.1, der stets möglich ist.
2. auf der Umformung 4.5 für das Hertzsche Potential aus der Quellen- in die Wellenform. Diese Umformung, die zuerst im Teil I geleistet wurde, aber viel einfacher abgeleitet werden kann (vgl. etwa Born, Atomtheorie d. festen Zustands, S. 762), gilt streng für jedes Verhältnis  $\lambda/a$  von Wellenlänge zu Gitterdimension.
3. auf der Gewinnung der elektrischen Feldstärke  $\mathfrak{E}$ , oder genauer gesagt, der »erregenden Feldstärke«  $\mathfrak{E}'$  aus dem Potential (4.9). Die in 4.9 gegebene Rechenvorschrift enthält an sich keinerlei Vernachlässigung. Jedoch ist hierauf noch zurückzukommen.
4. auf dem System der Fundamentalgleichungen in der Gestalt 6.5 bzw. (normiert) 7.8. Auch hierin ist nichts vernachlässigt.
5. auf einer algebraischen strengen Behandlung des Fundamentalsystems.

Insbesondere ist in diesem Teil IV vermieden worden, unnötigerweise davon Gebrauch zu machen, daß — der Anschaulichkeit halber —

von der Ausbreitung eines Röntgenfeldes ausgegangen wurde: die Resonanzzahlen  $r_i$  (7.7) sind als solche beibehalten worden, ohne (wie in Teil III) vorzeitige Annäherungen einzuführen, die nur für »starke« Interferenzwellen gültig sind. Daher fällt auch jeder Grund fort, unter den  $n$  Strahlen nur solche zu verstehen, die durch die Nähe der Ausbreitungskugel geliefert werden (welcher Umstand für den Kristall mit Basis wegen des Strukturfaktors ohnehin keine Gewähr dafür böte, daß diese Strahlen »starke« wären). Schließlich ist die Zahl  $n$  nirgends als klein vorausgesetzt worden.

Es steht nichts im Wege, die Bedingung  $\Delta \cdot F = 0$  mittels eines Grenzüberganges — dessen Konvergenz zweifellos zu beweisen wäre — auf das vollständige optische Feld anzuwenden, das die unendlich vielen, im ganzen reziproken Gitter versinnbildlichten Teilwellen enthält.

Da zudem der Zellinhalt, die Basis, keinerlei Einschränkungen unterworfen wurde, um die Bedingung zu fassen, so muß  $\Delta \cdot F = 0$  im Limes  $n \rightarrow \infty$  eine strenge Bedingung für die Ausbreitung eines ebenen optischen Feldes beliebiger Frequenz in einem beliebigen periodischen Kristall sein.

Hierbei ist nur ein Punkt ungeklärt: die unter 3. angeführte Berechnung der Feldstärke aus dem Hertzschen Potential gemäß der in 4.9 verkörperten Vorschrift liefert nicht genau das »erregende« Feld, sondern einen — vermutlich sehr nahe gelegenen — Annäherungswert. Es würde zu weit führen, die Einzelheiten hier auseinanderzusetzen; das soll einem Teil vorbehalten bleiben, in dem  $\Delta \cdot F = 0$  auf Lichtfelder angewandt wird, für welche die scharfe Fassung des Begriffs »erregendes Feld« wesentlich ist. Sie wird es um so mehr, je ausgedehnter um jeden »Aufdipol« die Umgebung ist, die noch als phasengleich oder statisch einwirkend angesehen werden kann, d. h. je größer  $\lambda/a$ . Eine befriedigende Fassung wird dann vorliegen, wenn sich im Limes  $\lambda \rightarrow \infty$  aus der Bedingung  $\Delta \cdot F = 0$  der Dielektrizitätstensor ergibt. Die Vorschrift 4.9 ist hierzu noch nicht ausreichend, wie sich durch Anwendung der Fouriertransformation auf sie erkennen läßt. Immerhin stellt sie bereits für Lichtfelder die Rechnung in Teil I richtig, welche unter Verwendung der D-Reihe 4.8 statt der C-Reihe 4.9 das Ausbreitungsgesetz des Lichtes falsch ergab: nämlich für die Phasengeschwindigkeit in Abhängigkeit von der Normalenrichtung die Strahlenfläche statt der Normalenfläche (was dort infolge Verwechslung der Flächen übersehen wurde).

In den Rechnungen dieses Teils IV liegt auch keinerlei Beschränkung auf absorptionsfreie Körper. Absorption äußert sich in komplexer

Polarisierbarkeit  $\alpha$  (5.1); die Koppelungszahlen  $\alpha_{ii}$  (7.6) verlieren die Eigenschaft, daß  $\alpha_{ii}$  und  $\alpha_{ii}$  konjugiert komplex sind, was in absorptionsfreien Kristallen den Determinanten  $\Delta$  und  $F$  Hermiteschen Charakter gibt. Dementsprechend ergeben sich die Wellenvektoren  $\mathfrak{R}$  bei Absorption wesentlich komplex auch in Fällen, wo sie ohne Absorption reell sind. Die Gleichung  $\Delta \cdot F = 0$  selbst bleibt aber bestehen. Sie ist also insbesondere auch gültig im Infraröntgengebiet, dem Zwischengebiet zwischen Licht und Röntgenstrahlen, das von der Absorption beherrscht wird, in dem der Brechungsindex schon um Prozente von 1 abweicht und dessen optische Eigenschaften noch so wenig bekannt sind.

Eingegangen am 16. Mai 1937.

---



# Verwachsungsgesetz und Mischungsmechanismus der anomalen Mischkristalle vom Typus des Eisensalmiaks.

Von A. Neuhaus in Freiberg in Sachsen.

(Mit 11 Tabellen und 11 Figuren.)

## Inhaltsübersicht.

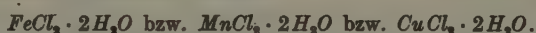
I. Einführung . . . . .	28
II. Kristallographische, optische und röntgenographische Untersuchung von $CoCl_2 \cdot 2H_2O$ nebst optischen Ergänzungen für $CuCl_2 \cdot 2H_2O$ und $CuCl_2 \cdot$ $2NH_4Cl \cdot 2H_2O$ . . . . .	30
a) $CoCl_2 \cdot 2H_2O$ . . . . .	30
b) Anhang . . . . .	33
1. $CuCl_2 \cdot 2H_2O$ . . . . .	33
2. $CuCl_2 \cdot 2NH_4Cl \cdot 2H_2O$ . . . . .	34
III. Vergleichende Betrachtungen . . . . .	34
a) Strukturelle Unterlagen . . . . .	34
b) Beziehungen zur Optik . . . . .	36
IV. Mögliche Verwachsungsgesetze zwischen $NH_4Cl$ und den wahrscheinlichen Gastkomponenten der Eisensalmiakgruppe . . . . .	37
V. Eigenschaften des Kobaltsalmiaks als Beispiel für ein typisches anomales Mischsystem der Eisensalmiakgruppe und Auswahl des wahren Ver- wachsungsgesetzes . . . . .	44
a) Untersuchungen am Kobaltsalmiak . . . . .	44
b) Mischungsmechanismus . . . . .	52
c) Folgerungen . . . . .	54
VI. Zusammenfassung der Ergebnisse . . . . .	56

## 1. Einführung.

Setzt man einer wäßrigen Salmiaklösung geeignete Mengen  $FeCl_3$  bzw.  $FeCl_2$  bzw.  $NiCl_2$  bzw.  $MnCl_2$  bzw.  $CuCl_2$  zu und bringt diese Mischlösung zum Kristallisieren, so fallen trotz der kristallchemischen Verschiedenartigkeit der Komponenten anscheinend homogene Mischphasen aus, die gemäß der jeweils eingelagerten Schwermetallkomponente spezifisch gefärbt, pleochroitisch und doppelbrechend sind. Diese von O. Lehmann (1a, b, c) entdeckten, von A. Johnsen (2) als „anomale Mischkristalle“ bezeichneten, ungewöhnlichen Mischsysteme sind in der Folgezeit sehr oft, zuletzt vom Verfasser (3), sowie von Gruner und Sieg (4)<sup>1)</sup> bearbeitet worden, ohne daß es bisher gelang, den eigenartigen Mischungsmechanismus voll aufzuklären. Nach allen bisherigen Ergebnissen darf jedoch als sicher gelten, daß die eingelagerte Schwermetallkomponente (Gastsubstanz) dem Salmiak (Wirtsubstanz) streng gesetzmäßig zugemischt ist, daß mithin irgendeine ungewöhn-

1) Die Arbeit erschien erst während der Niederschrift der vorstehenden Abhandlung.

liche Gitterbeziehung zwischen Wirt und Gast besteht und sich betätigt (l. c. 3, sowie 5). Die genannte Arbeit des Verfassers (l. c. 3) brachte nun insofern einen Fortschritt, als wenigstens die chemische Natur der Gastsubstanzen für drei typische Glieder der Gruppe im wesentlichen aufgeklärt werden konnte. Hiernach sind im Falle des Eisen- bzw. Kobalt- bzw. Nickelsalmiaks eingelagert:  $FeCl_3 \cdot H_2O$  bzw.  $CoCl_2 \cdot 2H_2O$  bzw.  $NiCl_2 \cdot 2H_2O$ , und zwar nicht in Form der mehrfach diskutierten Doppelsalze mit Salmiak ( $FeCl_3 \cdot 2NH_4Cl \cdot H_2O$  bzw.  $CoCl_2 \cdot 2NH_4Cl \cdot 2H_2O$  bzw.  $NiCl_2 \cdot 2NH_4Cl \cdot 2H_2O$ ), sondern in Form der genannten Einfachsalze selber! (Nachweis durch direkte chemische Analyse, spezifische Gewichtsbestimmungen, Mol.-Vol.-Betrachtungen, Farb-Lichtbrechungs- und Löslichkeitsverhalten, Pulverdiagramme). Durch Analogieschluß, dessen Berechtigung aus dem gemäß Schrifttum sehr ähnlichen Verhalten aller Mischkristalle der Eisensalmiakgruppe hergeleitet wurde, ergaben sich dann für die Gastkomponenten der übrigen Systeme die folgenden Formeln:



Hierbei sei jedoch sogleich betont, daß das  $Cu$ -Salz nur mit Vorsicht in diese Reihe zu stellen ist, denn es fällt nicht nur, entsprechend der allgemein geringen kristallochemischen Verwandtschaft zwischen  $Cu$  und  $Fe$ ,  $Co$ ,  $Ni$ ,  $Mn$ , kristallographisch aus der Reihe der übrigen Dihydrate heraus, sondern bildet nach eigener Erfahrung zum wenigsten auch viel weniger leicht anomale Mischkristalle mit  $NH_4Cl$  als die übrigen genannten Gastkomponenten. Dennoch dürfte die Behauptung von Gruner und Sieg l. c. 4, daß  $CuCl_2 \cdot 2H_2O$  überhaupt keine anomalen Mischkristalle bilde, angesichts der positiven Ergebnisse von Forschern, wie O. Lehmann und A. Johnsen, zu weit gehen. Solange letztere Ergebnisse nicht widerlegt oder anders gedeutet worden sind, muß der Kupfersalmiak schon weiterhin als Glied der Eisensalmiakgruppe gelten. Anders sind in dieser Hinsicht jedoch die von Gruner und Sieg angezogenen Ergebnisse von Hinrichsen und Sachsels (6) zu werten, nach denen  $FeCl_3$  auch mit  $KCl$  und  $NaCl$  anomale Mischkristalle zu bilden vermag. Der Gehalt an Fremdsubstanz ist hierbei sehr gering. Ferner ist die kristallisierte Mischphase, entgegen dem Kupfersalmiak, in keiner Weise optisch untersucht worden, so daß ein positiver Beweis für anomale Mischung überhaupt fehlt und eine nicht gittergebundene Einlagerung, also einfaches Mitreißen, die natürliche Deutung gewesen wäre. Ich habe zudem selber eine Reihe von makroskopischen und mikroskopischen Kristallisationsversuchen mit diesen Systemen angestellt und dabei auch stets mehr oder weniger gelb gefärbte  $NaCl$ - bzw.  $KCl$ -Kristallisate erhalten. Diese wiesen aber niemals Doppelbrechung oder Pleochroismus auf (eine geringe schleierige Aufhellung der Körner hat ihren Grund lediglich in der porösen Struktur und dem Einschlußreichtum). Es dürfte sich hier also lediglich um Mitreißungserscheinungen handeln, was bei der starken komplexbildenden Tendenz zwischen  $FeCl_3$  und  $KCl$  bzw.  $NaCl$  und bei der Neigung der zwei letzteren Salze zu Schlüsselwachstum ohnehin zu erwarten ist. Die Schlußfolgerungen von Hinrichsen und Sachsels l. c. sind meines Wissens sonst auch niemals gestützt oder angezogen worden. Es darf mithin wohl davon ausgegangen werden, daß  $NaCl$  und  $KCl$  nicht befähigt sind,  $NH_4Cl$  in seiner Eigenschaft als Wirtsubstanz der Eisensalmiakmischkristalle zu vertreten.

Bis vor kurzem waren nun sämtliche abgeleiteten Gastkomponenten strukturell völlig, kristallographisch weitgehend unbekannt. Nur vom

$\text{CuCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  lag eine halbwegs vollständige und vom  $\text{CoCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  eine teilweise kristallographische Bestimmung vor (7 bzw. l. c. 3). Erstere Verbindung ist formelmäßig als Gastkomponente aber nicht gesichert und als Gruppenvertreter zudem von zweifelhaftem Wert, letztere war bisher zu unvollständig untersucht, als daß ein Strukturvergleich mit dem Salmiak durchführbar gewesen wäre.

Inzwischen ist nun die Verbindung  $\text{CuCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  strukturell aufs genaueste aufgeklärt worden (8), so daß unbeschadet der oben gemachten Vorbehalte ein Strukturvergleich mit  $\text{NH}_4\text{Cl}$  nahelag. Eine anschließende Gegenüberstellung von  $\text{CuCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  mit der inzwischen von mir kristallographisch, optisch und röntgenographisch weiter untersuchten, gesicherten Gastkomponente  $\text{CoCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  wird dann zeigen, daß das *Cu*-Salz trotz der abweichenden Symmetrie und trotz der im allgemeinen geringen kristallochemischen Verwandtschaft zwischen *Cu* und *Co*, *Ni*, *Fe*, *Mn* doch weitgehend als Vertreter für sämtliche vorstehend abgeleiteten Gastsubstanzen gelten darf.

## 2. Kristallographische, optische und röntgenographische Untersuchung von $\text{CoCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ nebst optischen Ergänzungen für $\text{CuCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ und $2\text{NH}_4\text{Cl} \cdot \text{CuCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ .

### a) $\text{CoCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ .

Das vorliegende Kristallisat bildete einen Filz von tief blauvioletten, hochplastischen und ziemlich hygroskopischen Nadelchen, aus dem letztere nur sehr schwierig und in wenigen Fällen undeformiert isoliert werden konnten (Darstellung gemäß l. c. 3 S. 574). Größe der Nadelchen: haarfein bis etwa  $\frac{1}{2}$  mm dick und bis zu etwa 2 mm lang.

Kristallographische Ausbildung: Trachtbeherrschend waren vier etwa senkrecht aufeinanderstehende, parallel zur Nadelachse verlaufende Flächen, die l. c. 3 als Pinakoide aufgefaßt und als (010) und (001) bezeichnet wurden, die sich bei der, bei vorliegendem Material teilweise möglich gewesen, goniometrischen Vermessung aber als Prisma III. Art erwiesen. Letzteres wurde gelegentlich abgestumpft durch eine weitere, stets sehr schmale Form aus der Zone der Nadelachse: {010}. An den Enden waren die Nadelchen oft hohl und fast immer ohne kristallographische Begrenzung. In wenigen Ausnahmefällen beobachtete ich jedoch eine sehr schief (etwa  $50^\circ$ ) und eine nahezu senkrecht zur Nadelachse verlaufende Endfläche. Erstere entspricht offenbar jener sehr schiefen Endfläche, die O. Lehmann (l. c., vgl. auch 9 S. 58) als charakteristisch für die ganze Gruppe der monoklinen Dihydrate angibt. Letztere entspricht offenbar der l. c. 3 als (100) bezeichneten Spalebene. Sie sei hinfort, in Analogie zur Aufstellung des  $\text{CuCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ , als (001) indiziert (erstere Fläche entspricht dann (302) bzw. ( $\bar{3}$ 02). Makroskopisch wurde (001) nur in ganz wenigen Fällen und dann stets sehr schlecht ausgebildet vorgefunden, so daß nur sehr ungenaue goniometrische Schimmermessung möglich war (gemessen: {110} : (001)  $\sim 87^\circ$  bzw.  $93^\circ$ ).



## Goniometrische Vermessung:

$\left. \begin{array}{l} (110):(1\bar{1}0) = 80^\circ 24' \\ \text{Fehlergrenzen: } \pm 4' \end{array} \right\} \begin{array}{l} \text{(Mittel aus der Vermessung von 8 Kristallen; alle} \\ \text{Meßwerte zwischen } 80^\circ 20' \text{ und } 80^\circ 28'). \end{array}$

$\left. \begin{array}{l} (110):(010) \\ (010):(1\bar{1}0) \end{array} \right\} = 49^\circ 48' \pm 5' \text{ (Mittel aus 4 Kristallvermessungen).}$

Hemiedrien wurden nicht beobachtet; natürliche Ätzfiguren auf  $\{110\}$  erwiesen sich stets als holloedrisch. Das ergibt unter Berücksichtigung des weiter unten gebrachten optischen Befundes monoklin-holloedrische Symmetrie =  $C_{2h} = 2/m$  (Int. Tab). Das Achsenverhältnis läßt sich nur unvollkommen berechnen zu:

$$a' : b : c = 0,845^1) : 1 : ?; \quad \beta \text{ etwa } 90^\circ \text{ (bzw. etwa } 130^\circ)$$

( $a'$  ergibt sich an Stelle der wahren monoklinen  $a$ -Achse für  $\beta = 90^\circ$ ; es ist nur ganz unwesentlich kleiner als diese; für  $\beta = 93^\circ$  ist  $a$  z. B. 0,846).

Zwillingsbildung: Ähnlich wie bei  $\text{CuCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  und  $\text{FeCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  (l. c. 9) wurden auch beim vorliegenden Salz nahezu rechtwinklige Durchkreuzungszwillinge beobachtet. Verwachsungsgesetz:

1. Die  $c$ -Achsen beider Individuen bilden miteinander einen Winkel von  $\sim 99^\circ$  bzw.  $\sim 81^\circ$  (mikroskopische Winkelmessung).

2. Die  $(010)$ -Ebenen beider Individuen spiegeln zugleich ein (recht scharfe goniometrische Vermessung). Die  $b$ -Achsen beider Individuen sind also streng parallel.

Die Verwachsungsebene gehört somit der  $[h0l]$ -Zone an. Mikroskopisch ergab sich weiter, daß ihre Spur auf  $(010)$  recht genau parallel der Spur von  $(302)$  auf  $(010)$  verläuft (das entspricht also der Winkelstellung von  $99^\circ$  in Messung Nr. 1). Verwachsungsebene = Zwillingssebene ist also  $(302)$ , während für  $\text{CuCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$   $(021)$  angegeben wird (l. c. 7 S. 238).

Kohäsionsverhalten: Ausgezeichnete und sehr leichte Spaltbarkeit nach  $\{110\}$ , die bei geringster mechanischer Beanspruchung bereits zu einer mehr oder weniger vollständigen Zerfaserung der Kriställchen führt mit gleichzeitiger Verbiegung und Verdrehung der Einzelfasern (vgl. Abb. 1—4 l. c. 3 S. 576). Ähnliches gilt nach eigener Erfahrung für  $\text{MnCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  und ferner für  $\text{FeCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  (l. c. 9). Weitere, aber viel weniger leichte Spaltbarkeit nach  $(001)$ , die jedoch nur im Pulverpräparat gut zu beobachten war (vgl. l. c. 3 Abb. 1—4).

Der Wachstums- bzw. Spalthabitus des  $\text{CoCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  ist also recht gut pseudorhombisch und entspricht aufs beste dem des  $\text{CuCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ , wie folgende Gegenüberstellung zeigt:

1) Für  $\beta = 130^\circ$  ergibt sich  $a:b:c = 1,103:1:?$ .

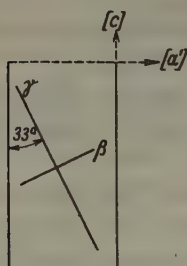
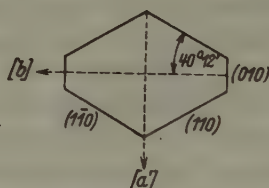
Tabelle I.

Substanz	$\text{CoCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$	$\text{CuCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$
Symmetrie	<i>mkl</i> (pseudorhomb.)	orthorhomb.
Wachstumshabitus	nadlig nach $[c]$	ddl.
trachtbeherrschend	$\{110\}$	$\{110\}$
Spaltebenen	$\{110\} + \{001\}$	$\{110\} + \{001\}$
$(110)-(1\bar{1}0)$ (Normalwinkel)	$80^\circ 24'$	$85^\circ 6'$
$(110) : (001)$	$\sim 87^\circ$ bzw. $93^\circ$	$90^\circ$

Optik (vgl. dazu l. c. 3 und die Figuren 1 und 2):

Tabelle II.

	Brechungswerte	Pleochroismus	opt. Orientierung Fig. 1 u. 2)
$\alpha_D (20^\circ)$	$1,626 \pm 0,002$	rein tintenblau	$b$ -Achse = II. Mittell.
$\beta_D (20^\circ)$	$1,662 \pm 0,002$	rein karminrot (mäßig tief)	$[c] : \beta \sim 57^\circ$ (Fig. 1)
$\gamma_D (20^\circ)$	$1,721 \pm 0,002$	kräftig karminrot	$[c] : \gamma \sim 33^\circ$ (Fig. 1)
$2V_D(\text{ber.}) = 78^\circ 20'$		Dispersion nicht merkl.	$A-E \perp (010); \gamma = \text{I. M. L.}$

Fig. 1. Schnitt  $\parallel (010)$  (ohne Endflächen).Fig. 2. Schnitt  $\perp c$ .

Die Substanz ist also stumpf zweiachsig-positiv und insbesondere durch einen ungewöhnlich extremen Pleochroismus gekennzeichnet. Letzterer steht in sehr enger und einfacher Beziehung zur Atomstruktur, wie weiter unten gezeigt werden wird.

Röntgendaten: Es wurden Drehaufnahmen um folgende Richtungen angefertigt:  $[c]$ ,  $[b]$ ,  $[a]$ ,  $[110]$  und  $[\bar{1}10]$ . Da  $\beta$  nicht genau bestimmt werden konnte, so war es natürlich nicht möglich, die drei letzteren Richtungen genau einzustellen. Statt ihrer wurde daher um die echt rhombischen Richtungen gedreht. Die so erhaltenen Schichtliniendiagramme wiesen dementsprechend natürlich Linienaufspaltungen auf, genügten aber dennoch zur Kontrolle der Symmetrie, sowie zum Nachweis einer einigermaßen dichtbesetzten Gitterebene  $\sim \perp c$ . Sie gaben überdies auch recht gute quantitative Übereinstimmung mit den aus  $[c]$ ,

[*b*] und dem goniometrisch vermessenen Prismenwinkel errechneten einwandfreien Daten, erlaubten naturgemäß aber keinen Schluß auf den Translationstyp der Zelle. Die folgende Tabelle bringt die erhaltenen Werte in Gegenüberstellung mit denen von  $\text{CuCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  und  $\text{CuCl}_2 \cdot 2\text{NH}_4\text{Cl} \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  (12, 13):

Tabelle III.

	$\text{CoCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$	$\text{CuCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$	$\text{CuCl}_2 \cdot 2\text{NH}_4\text{Cl} \cdot 2\text{H}_2\text{O}^{a)}$
[ <i>c</i> ]	$3,60 \pm 0,02 \text{ \AA}$	$3,73^{a)} \text{ \AA}$	$7,58 \text{ \AA} = 3,79 \cdot 2$
[ <i>b</i> ]	$8,47 \pm 0,08^{a)} \text{ \AA}$	$8,05^{a)} \text{ \AA}$	$7,96 \text{ \AA}$
[ <i>a</i> ]	$7,15 \pm 0,08^{a)} \text{ \AA}$	$7,39^{a)} \text{ \AA}$	$7,58 \text{ \AA}$
[110] u. $\overline{[110]}$	$n \cdot 5,53 \pm 0,08^{a)}$	$5,47 \text{ \AA}$	$5,36 \text{ \AA}$
$\varepsilon_{\text{exp.}}$	$2,42^{b)}$	$2,4-2,5$	$2,01$
$\varepsilon_{\text{rönt.}}$	$2,52$	$2,55$	—

Hieraus ergibt sich das Achsenverhältnis von  $\text{CoCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  zu:

$$0,844 : 1 : 0,427 \text{ (für } \beta = 90^\circ \text{)}$$

#### b) Anhang:

1. Optische Untersuchung von  $\text{CuCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  (mit + versehene Daten wurden von mir erstmalig bestimmt; Einbettungsmethode):

Tabelle IV.

	Brechungswerte	Pleochroismus	optische Orientierung
$\alpha_D$ ( $20^\circ$ )	$1,644 \pm 0,002^{+)}$	rein blaßblau	<i>b</i> -Achse = II. M—L.
$\beta_D$ ( $20^\circ$ )	$1,683 \pm 0,002^{+)}$	fahl blaßgrün <sup>7)</sup>	<i>c</i> -Achse <sup>8)</sup>
$\gamma_D$ ( $20^\circ$ )	$1,731 \pm 0,002^{+)}$	fahl gelbgrün <sup>7)</sup>	<i>a</i> -Achse = I. M—L.
	$2 V_D$ (ber.) <sup>6)</sup> = $86^\circ 14'$	Dispersion deutlich; $bl > r$	$A-E = (001)^{a)}$

$\text{CuCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  ist also optisch zweiachsig-positiv und weist manche Ähnlichkeiten mit  $\text{CoCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  auf, so insbesondere die Parallelorientierung des kleinsten Brechungswertes mit der abweichenden der drei Absorptionsachsen und der kristallographischen *b*-Achse.

2. Optische Untersuchung von  $\text{CuCl}_2 \cdot 2\text{NH}_4\text{Cl} \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  (mit + versehene Daten wurden erstmalig bestimmt; Einbettungsmethode):

- 1) Um die Analogien besser hervortreten zu lassen, wurden *b* und *c* vertauscht.
- 2) Gemittelt aus den Werten l. c. 8 und 11.
- 3) l. c. 3.
- 4) Die Reflexe waren, abgesehen von denen des *c*-Diagramms, stets mehr oder weniger unscharf wegen der überaus leichten Gleitfähigkeit der Substanz.
- 5) Nach Groth l. c. 1,685.
- 6) Nach Groth l. c.  $80^\circ 40'$ .
- 7) Nach Groth l. c. blau-grün.
- 8) Dgl. Groth l. c.



Tabelle V.

	Brechungswerte <sup>1)</sup>	Pleochroismus
$\epsilon_D$ ( $20^\circ$ )	$1,641 \pm 0,002^+$	s. schwaches, reines Blau
$\omega_D$ ( $20^\circ$ )	$1,671 \pm 0,002^+$	sehr fahles Gelbgrün

Die Substanz ist also optisch einachsig-negativ und weist analogen, aber intensitätsmäßig gegenüber  $\text{CuCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  stark abgeschwächten Pleochroismus auf. Von der ausgezeichneten Spaltfähigkeit des  $\text{CuCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  und der guten des  $\text{NH}_4\text{Cl}$  ist nur eine sehr mäßige Spaltebene, die etwa  $45^\circ$  schief zur optischen Achse liegt, erhalten geblieben. Die Körner der Pulverpräparate wiesen dementsprechend durchgehends typisch muschlige Zerteilungsformen auf. Die häufige undulöse Auslöschung dieser Körner zeigt ferner an, daß das Doppelsalz mäßig plastisch ist, aber doch weit weniger als Salmiak. Auch scharf auslöschende Körner wiesen stets leichte und etwas wechselnde Abweichung von der Einachsigkeit auf. Andeutungen für echte Zweiachsigkeit (Wyrouboff, 10) habe ich jedoch nicht bemerkt. Optisch gilt wiederum der ausgeprägte Parallelismus: kleinster Brechungswert // blau // der ausgezeichneten kristallographischen Richtung.

### 3. Vergleichende Betrachtungen.

#### a) Strukturelle Unterlagen.

Im  $\text{CuCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  besetzt Cu zwei einfach-rhombische Translationsgitter mit den Koordinaten 000 und  $\frac{1}{2} \frac{1}{2} 0$ , im Cu-Doppelsalz ein raumzentriert-tetragonales. In beiden Strukturen bildet Cu jeweils das Zentrum einer rhombischen (pseudooktaedrischen)  $\text{CuCl}_4\text{O}_2$ -Gruppe mit folgenden Abstandswerten (hierbei wurde statt des  $\text{NH}_4$ -Salzes das mit diesem streng isostrukturelle und isomorph mischbare K-Salz eingesetzt, weil nur letzteres quantitativ-strukturell durchgerechnet worden ist):

Tabelle VI (nach Harker).

Atomabstände in Å	$\text{CuCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$	$\text{CuCl}_2 \cdot 2\text{KCl} \cdot 2\text{H}_2\text{O}$
$\text{Cu}-\text{Cl}_1$ (s. Fig. 3 u. 4)	$2,30 \pm .02$	2,32
$\text{Cu}-\text{Cl}_2$ (s. Fig. 3)	$2,99 \pm .02$	2,95
$\text{Cu}-\text{O}$ (s. Fig. 3)	$2,01 \pm .15$	1,97

Wie die Figuren 3 und 4 zeigen, verläuft die CuO-Richtung beim Einfachsalz // [b], beim Doppelsalz // [c]. Die senkrecht hierauf stehenden  $\text{Cl}_4$ -Ebenen entsprechen mithin (010) bzw. (001). Die für das Einfachsalz

1) Die bei Groth l. c. und andernorts angegebenen Sénarmontschen Werte 1,724 bzw. 1,744 müssen auf einem Irrtum des letzteren beruhen.

nötige weitere Orientierung ergibt sich aus Fig. 4. Diese pseudooktaedrischen Gittergruppen sind, wie die sehr abweichenden Abstandswerte  $\text{Cu}-\text{Cl}_1$  und  $\text{Cu}-\text{Cl}_2$  schon zeigen, bindungsmäßig jedoch nicht homogen, sondern enthalten nach Harker in beiden Fällen lediglich ebene  $\text{CuCl}_2\text{O}_2$ -Gruppen mit Dynadencharakter (Fig. 3). Den Beweis hierfür sieht Harker in der vorzüglichen Übereinstimmung der berechneten Abstände  $\text{Cu}-\text{O}$  bzw.  $\text{Cu}-\text{Cl}_1$  beider Salze mit den von Pauling und Huggins (14) für quadratische Koordination bestimmten Kovalenzradien. Im Gegensatz hierzu entspricht der große Abstand  $\text{Cu}-\text{Cl}_2$  bei beiden Salzen einem andern, schwächeren Bindungstyp, und zwar offenbar der „van der Waalschen“ Kraft bzw. einem Übergangstyp der letzteren zur Atombindung. Das

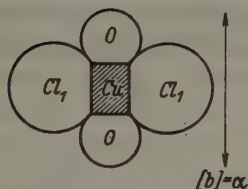


Fig. 3.

(nach Harker). Kovalent gebundene, ebene  $\text{CuCl}_2\text{O}_2$ -Gruppe nebst  $b$ -Achse.

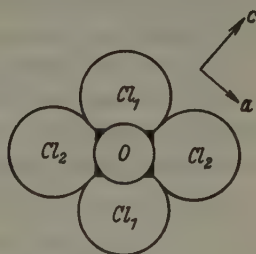


Fig. 4.

(nach Fig. 3b von Harker).  $\text{CuCl}_4\text{O}_2$ -Gruppe projiziert auf (010).

Einfachsalz baut sich mithin ausschließlich aus gleichartigen, kovalent gebundenen  $\text{CuCl}_2\text{O}_2$ -Gruppen auf, derart, daß immer 2 Cl zweier Nachbargruppen die jeweils betrachtete Gruppe zum Pseudooktaeder ergänzen. Es liegt also ein echtes Molekülgitter vor mit den  $\text{CuCl}_2\text{O}_2$ -Gruppen als Molekülen. Beim Doppelsalz sind die Verhältnisse jedoch verwickelter. Wäre die  $\text{CuCl}_4\text{O}_2$ -Gruppe bindungsmäßig homogen, so läge ein ideales Komplexgitter mit Ionenbindung zwischen Komplexanion und Atomkation als gitterbauender Kraft vor. Auf Grund des Harkerschen Arguments (Übereinstimmung der Abstände) müßte man hier jedoch gerade umgekehrt auf extreme Doppelsalzkonstitution schließen. Dem widerspricht aber wieder der optische Befund — Isotropie der Absorption und Lichtbrechung in (001) — und auch die Harkerschen Werte selber scheinen anzudeuten, daß im Gegensatz zum Einfachsalz beim Doppelsalz wenigstens eine Tendenz zur Bildung von  $\text{CuCl}_4\text{O}_2$ -Dynaden besteht. Ein solcher Übergang besagt aber, daß zwischen echten, kovalent gebundenen Molekülen, also etwa  $\text{CuCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  und Ionenpaar-Molekülen,

etwa  $KCl$ ,  $NH_4Cl$ , weit stärkere Kräfte wirken können als die bloßen van der Waalsschen. Gerade die vorstehende starke bindungsmäßige Verschiedenheit der Komponenten, d. h. ihre *ausgesprochene Inkommensurabilität ist es aber, was die anomalen Mischsysteme von den normalen wesentlich unterscheidet* und dem Verständnis des Mischungsmechanismus prinzipielle Schwierigkeiten entgegengesetzt hat. Wie die obige Betrachtung zeigt, mangelt es zwischen den Komponenten von Komplexsalzen nun keineswegs an teils sogar recht starken Kräften, nur daß diese Kräfte nicht die üblichen Ionenkräfte sind. Die Komponenten anomaler Mischsysteme haben aber, wie l. c. 3 und 15 bereits betont und l. c. 4 erneut hervorgehoben wurde, sämtlich ausgesprochene Neigung zu Komplexbildung, sei es nur in der Lösung oder auch im kristallisierten Zustand.

Diese Feststellung bildet, wie wir weiter unten sehen werden, die eine wesentliche Grundlage für die Deutung des Mischungsmechanismus der Mischkristalle vom Typus des Eisensalmiaks. Sie wird zugleich das prinzipielle Verständnis für die Deutung der gemischt anorganisch-organischen Mischkristalle (l. c. 15) vorbereiten.

#### b) Beziehungen zur Optik:

Sehr einfache und interessante Parallelen zwischen den 3 Substanzen und ihrer Atomverteilung ergibt eine Gegenüberstellung ihrer strukturellen und optischen Daten, wie Tab. VII zeigen wird (vgl. hierzu die Tabellen II–IV und V):

Tabelle VII.

	$n$	Farbe	Kristallogr. Richtung	Identitäts- abstand	Komplex- achse
$CuCl_2 \cdot 2NH_4Cl$ $\cdot 2H_2O$	$\alpha' = \varepsilon$	s. blaßblau	$[c]$	7,96	$Cu-H_2O$
	$\gamma' = \omega$	s. fahlgelbgrün	$\perp [c]$	7,58	$\begin{cases} Cu-Cl_1 \\ Cu-Cl_2 \end{cases}$
$CuCl_2 \cdot 2H_2O$	$\alpha$	blaßblau	$[b]$	8,05	$Cu-H_2O$
	$\beta$ u. $\gamma$	fahlgelbgrün	$[c]$ u. $[a]$	$\begin{cases} 3,73 \\ 7,39 \end{cases}$	$\begin{cases} Cu-Cl_1 \\ Cu-Cl_2 \end{cases}$
$CoCl_2 \cdot 2H_2O$	$\alpha$	tintenblau	$[b]$	8,47	$Co-H_2O$
	$\beta$ u. $\gamma$	mittel- bis kräftig karminrot	in (010)	$\begin{cases} [c] = 3,60 \\ [a] = 7,15 \end{cases}$	$\begin{cases} Co-Cl_1 \\ Co-Cl_2 \end{cases}$

Bei den drei Substanzen entsprechen einander also:

1. kleinster Brechungswert ( $\alpha$  bzw.  $\varepsilon$ );
2. einmalig auftretende Absorptionsfarbe (jeweils blau gegen jeweils zwei Nüancen rot bzw. gelbgrün);



3. ausgezeichnete bzw. analoge kristallographische Richtung (*b*-mkl. bzw. *b*-rhh. bzw. *c*-tetr.) und

4. größter Identitätsabstand (hierbei ist [*c*] der Einfachsalze sinngemäß zu verdoppeln).

Für Einfach- und Doppel-*Cu*-Salz gilt ferner, daß diese 4fach ausgezeichnete Richtung der Richtung *Cu*—*H*<sub>2</sub>*O* der pseudooktaedrischen Gruppe *CuCl*<sub>4</sub>*O*<sub>2</sub> (Fig. 4) entspricht, während die zwei anderen Richtungen den Richtungen *Cu*—*Cl*<sub>1</sub> bzw. *CuCl*<sub>2</sub> zuzuordnen sind. Damit darf auf Grund der dargelegten engen Gitterverwandtschaft zwischen *CuCl*<sub>2</sub>·2*H*<sub>2</sub>*O* und *CoCl*<sub>2</sub>·2*H*<sub>2</sub>*O* wohl unbedenklich der Schluß gezogen werden, daß auch im *CoCl*<sub>2</sub>·2*H*<sub>2</sub>*O*-Gitter die Valenzrichtung *Co*—*O* der kristallographischen *b*-Achse entspricht, und daß die Richtungen *Co*—*Cl*<sub>1</sub> und *Co*—*Cl*<sub>2</sub> in (010) liegen (da es sich im vorliegenden Falle um ein Molekülgitter handelt, so hätte man bereits auf Grund der allgemeinen Beziehungen zwischen Brechungswerten und Atomgrößen auf eine ähnliche Verteilung der Atome schließen können). Wir dürfen nach allem trotz der Symmetrieverchiedenheit und trotz des anscheinenden Fehlens von isomorpher Mischbarkeit zwischen *CoCl*<sub>2</sub>·2*H*<sub>2</sub>*O* und *CuCl*<sub>2</sub>·2*H*<sub>2</sub>*O* für ersteres offenbar doch eine recht ähnliche Atomanordnung annehmen, wie sie Harker l. c. für letzteres Salz nachgewiesen hat. Damit besteht nun die Möglichkeit eines direkten Strukturvergleichs mit dem gemeinsamen Wirt, *NH*<sub>4</sub>*Cl*, zwecks Aufklärung der gesuchten Gitterbeziehung. Man könnte nun meinen, daß sich dafür das vollständiger bekannte *Cu*-Salz besser eigne als *CoCl*<sub>2</sub>·2*H*<sub>2</sub>*O*. Das ist indes aus mehreren Gründen nicht der Fall, denn:

Der Kupfersalmiak ist hinsichtlich seiner genetischen Bedingungen wenig bekannt. Er ist kristallographisch und optisch so gut wie gar nicht untersucht. Seine Gleichstellung mit den übrigen Schwermetallkomponenten ist noch keineswegs gesichert. Umgekehrt ist gerade das System *CoCl*<sub>2</sub>—*NH*<sub>4</sub>*Cl*—*H*<sub>2</sub>*O* besonders gut untersucht. *CoCl*<sub>2</sub>·2*H*<sub>2</sub>*O* ist die am besten gesicherte von allen Gastkomponenten und ist ferner isomorph mit den meisten übrigen eingangs genannten. Schließlich bietet gerade das *Co*-Salz in Gestalt des außerordentlich starken und extremen Pleochroismus ein Orientierungshilfsmittel, das, wie weiter unten gezeigt werden wird, eine klare optische Festlegung der wirklichen Verwachsungsebene mit dem Salmiak ermöglicht.

#### 4. Mögliche Verwachsungsgesetze zwischen *NH*<sub>4</sub>*Cl* und den wahrscheinlichen Gastkomponenten der Eisensalmiakgruppe.

Zunächst seien alle nötigen strukturellen Daten tabellarisch zusammengestellt:

Tabelle VIII (vgl. dazu Tabelle V).

	$CoCl_2 \cdot 2H_2O$	$CuCl_2 \cdot 2H_2O$	$CuCl_2 \cdot 2NH_4Cl$ $\cdot 2H_2O^{1)}$	$NH_4Cl$
$c$	3,60 Å	3,73 Å	3,79 · 2 Å	3,86 Å
$b$	8,47 Å	8,05 Å	7,96 Å	7,72 : 2 Å
$a$	7,15 Å	7,39 Å	7,58 Å	7,72 : 2 Å
[110]	$n \cdot 5,53$ Å	5,47 Å	$\left\{ \begin{array}{l} 5,49 \text{ Å}^2 \\ \text{bzw. } 5,36 \end{array} \right\}$	5,46 Å
$a \cdot b = F_{(001)}$	60,6 Å <sup>2</sup>	59,49 Å <sup>2</sup>	60,34 Å <sup>2</sup>	59,6 Å <sup>2</sup>
$V$	218,2 <sup>2)</sup> Å <sup>3</sup>	221,9 Å <sup>3</sup>	228,7 Å <sup>3</sup>	230 : 4 Å <sup>3</sup>
$n$	2	2		

Alle drei Schwermetalle weisen also nahe Übereinstimmung ihrer geometrischen Dimensionen mit denen des  $NH_4Cl$  auf, wobei der Grad der Verwandtschaft offenbar von links nach rechts in der Tabelle ansteigt. Und zwar ist die Gitterbeziehung, zunächst nur geometrisch betrachtet, offensichtlich irgendwie abnorm dreidimensionaler Natur, wobei die verschiedenen Netzebenen sehr verschieden gut zueinander passen. Eine ausgezeichnete Übereinstimmung weist in allen drei Fällen z. B. {110}-Salmiak mit {110}-Schwermetallsalz auf (Tabelle VIII Werte  $c$  und [110]), während eine Verwachsung {100}-Salmiak mit {001}-Schwermetallsalz anscheinend von rechts nach links in der Tabelle ungünstiger wird, sofern man die drei Achsenabschnitte betrachtet. Und zwar betragen die Abweichungen von  $NH_4Cl$  in Prozenten des entsprechenden Salmiakabstandes:

Für das Doppelsalz:  $-1,8\%$  auf  $a$ ;  $+3,1\%$  auf  $b$  und  $-1,8\%$  auf  $c$ ;  
 »  $CuCl_2 \cdot 2H_2O$   $-4,3\%$  »  $a$ ;  $+4,3\%$  »  $b$  »  $-3,4\%$  »  $c$ ;  
 »  $CoCl_2 \cdot 2H_2O$   $-8,0\%$  »  $a$ ;  $+8,8\%$  »  $b$  »  $-7,0\%$  »  $c$ .

Die Abweichungen kompensieren sich also weitgehend (vgl. Werte  $F_{(001)}$ ) und bleiben überdies durchaus innerhalb der allgemeinen Toleranzgrenze für normal-isomorphe Mischbarkeit, wie für gesetzmäßige Verwachsungen (16, sowie l. c. 5). Da nun, wie die Tabelle VIII zeigt, eine irgendwie geartete dreidimensionale Verwandtschaft vorliegt, so ist es klar, daß außer den zwei genannten noch zahlreiche weitere geometrische Netzebenenübereinstimmungen bestehen müssen, und daß auch senkrecht zum jeweils betrachteten Netzebenenpaar von Wirt und Gast analoge Abstandsverhältnisse zu erwarten sind. Für den Fall einer Verwachsung

1) Um die Analogien besser hervortreten zu lassen, wurden  $b$  und  $c$  vertauscht.

2) Hierbei wurde  $\beta$  zu  $90^\circ$  angenommen.

3) Bei vorliegender abnormer Aufstellung gilt der erste Wert, bei normaler, d. h.  $b$  und  $c$  vertauscht, der zweite.

von  $\{001\}$ -Schwermetallsalz mit  $\{100\}$ -Salmiak gelten dann z. B. die  $c$ -Werte der Tabelle VIII mit einer maximalen Abweichung vom  $NH_4Cl$ -Wert von rund 7% ( $Co$ -Salz). Hiermit ist natürlich nicht gesagt, daß zwischen Salmiak und den drei Schwermetallsalzen echte Raumgitteranalogien bestehen. Es liegt vielmehr ein interessanter Zwischenfall vor zwischen bloßer zweidimensionaler Übereinstimmung und echter Raumgitterverwandtschaft, ein Ergebnis, das der Verf. bereits auf Grund von Struktur- und Molvolumen-Betrachtungen vermutet hat (l. c. 3, l. c. 5, l. c. 15) und das später von Mehmel und Nespital (17) am Kaliumbleichlorid erstmalig rein strukturell abgeleitet wurde. (Auf die Schlußfolgerungen der letzteren Verf. wird weiter unten noch eingegangen.)

Solange die Betrachtungen sich, wie bisher, nur auf die geometrischen Verhältnisse beschränken, konnten alle drei Schwermetallsalze gemeinschaftlich behandelt werden, insbesondere brauchte zwischen Doppelsalz und Einfachsalzen kein Unterschied gemacht zu werden. Daß ist indes nicht mehr zugänglich, sobald die gitterbauenden Kräfte in den Kreis der Betrachtungen einbezogen werden. In dieser Hinsicht müssen Doppel- und Einfachsalze sich wesentlich unterscheiden, da die Atomzustände in beiden Fällen keinesfalls kommensurabel sind. Die Einfachsalze sind, wie bereits angeführt wurde, echte Molekülgitter, die nur über jene Kräfte, die auch die Komplexbildung selber bewirken, mit dem Iongitter des Salmiaks in stärkere Wechselwirkung treten könnten. Das  $CuCl_2 \cdot 2NH_4Cl \cdot 2H_2O$  aber bildet einen Übergang von Doppelsalzgitter zu Komplexgitter, womit sowohl eine Verknüpfung über reine van der Waalssche Kräfte (über  $Cl$  der Komplexe) als auch über Ionenkräfte (über die  $NH_4$ -Atomionen) denkbar wäre. Beide Arten von Verknüpfungskräften sind aber untereinander und von jenen des Salmiaks zu den Einfachsalzen wesentlich verschieden, wie im folgenden näher ausgeführt werden soll:

*Fall 1a:* Annahme einer Verwachsung des Salmiaks mit dem  $Cu$ -Doppelsalz unter Verknüpfung durch die  $NH_4$ -Atomionen (also beiderseits Ionenbindung).

Ein gutes Beispiel für diesen Typ anormaler geometrisch-energetischer Verwandtschaft würde eine Verwachsung von  $\{110\}$  des  $Cu$ -Doppelsalzes mit  $\{110\}$ -Salmiak abgeben (da das  $Co$ -Doppelsalz bisher noch nicht dargestellt werden konnte, so wurde statt dessen das gut bekannte  $Cu$ -Salz genommen; prinzipiell wird damit jedoch nichts geändert). Beide Verwachsungsebenen bilden, wie Figur 5a und b zeigen, einfach rechteckige  $NH_4$ -Netze mit sehr ähnlichen Elementarperioden innerhalb der



Ebene als auch senkrecht dazu. Die zugehörigen Daten enthält Tabelle IX.

Tabelle IX.

$NH_4Cl$ (dazu Fig. 5a)	$CuCl_2 \cdot 2NH_4Cl \cdot 2H_2O$ (dazu Fig. 5b)	Abweichung von $NH_4Cl$
[100] = 3,86 Å	[001] = 3,98 Å	+ 3%
[110] = 5,46 Å	[110] = 5,36 Å	- 2%
$\perp$ (110) = 5,46 : 2 Å	$\perp$ (110) = 5,36 Å	- 2%

Die geometrische Übereinstimmung ist also ganz vorzüglich; die Besetzung der Gitterpunkte erfolgt in beiden Fällen ausschließlich durch  $NH_4$  im ionisierten Zustand; irgendwelche sterische oder energetische Hinderungen sind nicht ersichtlich. Die beiden  $NH_4$ -Ebenen bilden also ein ausgezeichnetes Beispiel für eine Simultanebene im Sinne von Spangenberg-Neuhaus (l. c. 5). Darüber hinaus weisen beide Sub-

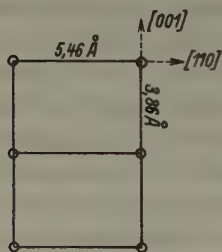


Fig. 5a.

(110)- $NH_4Cl$  ( $NH_4^+$ -Ebene).

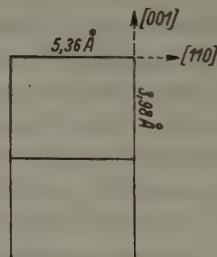


Fig. 5b.

(110)- $CuCl_2 \cdot 2NH_4Cl \cdot 2H_2O$  ( $NH_4^+$ -Ebene).

stanzen auch senkrecht zur Simultanebene analoge Dimensionierung auf, so daß eine Gitterverwandtschaft entsteht, die sehr nahe verwandt ist mit derjenigen, die Mehmel und Nespital l. c. für  $KCl$  und das Doppelsalz  $(KPbCl_3)_3H_2O$  ableiteten und aus der sie folgern, daß letztere zwei Salze tatsächlich die zwei Komponenten des anomalen Mischsystems  $KCl-PbCl_2-H_2O$  sind. Demgegenüber haben die vorstehenden Ausführungen jedoch bereits ergeben, daß dies nur eine von mehreren prinzipiell verschiedenen Möglichkeiten ist.

Bei vorliegendem Verwachsungsmechanismus wäre im Sinne von l. c. 5 also eine periodisch wechselnde Anlagerung von Wirt und Gast nach mehreren Simultanebenen zugleich anzunehmen, wobei die einzelnen Schichten zwar in submikroskopischen Dimensionen verbleiben, aber doch bereits dreidimensionaler Natur sind. (Die von Mehmel und Nespital l. c. 17 für notwendig gehaltene molekulare Größenordnung

der Einlagerung scheint mir weder nötig noch wahrscheinlich.) Eine solche Mischstruktur müßte im Pulverdiagramm offenbar beide Komponenten nebeneinander erkennen lassen. Bedenkt man ferner, daß der mengenmäßige Anteil der Gastkomponenten, umgerechnet auf das jeweilige Doppelsalz, bei *Co*-, *Ni*- und *Fe*-Salmiak 20–30 Gewichtsprocente ausmacht, so müßte eine solche Mischstruktur röntgenographisch doch wohl nachweisbar sein. Die bisherigen (l. c. 3 und l. c. 4) Aufnahmen von anomalen Mischsystemen ergaben jedoch stets nur das Salmiakdiagramm (weiteres s. Abschnitt V).

*Fall 1b:* Annahme einer Verwachsung des Salmiaks mit dem *Cu*-Doppelsalz unter Verknüpfung durch die *Cl*-Atome des Komplexes (Ionenbindung gegen reine van der Waalssche Kräfte).

Geometrisch muß das Verwachsungsgesetz in diesem Falle natürlich genau so ideal sein wie im Falle 1a, wengleich die Möglichkeiten infolge der erhöhten *Cl*-Zahl vielfältiger sind. Energetisch wäre eine solche Verwachsung freilich schwer zu verstehen, da die Atomzustände in beiden Fällen zu verschieden sind. Ob allerdings ein sehr stark polarisierendes Ion nicht doch imstande wäre, in den *Cl* des Komplexes ein so starkes Moment zu induzieren, daß eine energetische Wechselwirkung zustandekommt, muß dem Experiment überlassen bleiben. Jedenfalls hat die Erfahrung genügend gelehrt, daß die Bindekräfte auch im Kristall gleitende Übergänge bilden und daß Verwachsungen, die man aus zu engen theoretischen Vorstellungen heraus für nicht möglich hielt, in natura doch zustandegekommen sind [vgl. hierzu etwa die zusammenfassende Besprechung von H. Seifert (18)]. Bei vorliegendem Beispiel dürfte eine Verwachsung nach 1a allerdings weit wahrscheinlicher sein als nach 1b, wobei Verwandtschaftsbeziehungen nach 1b möglicherweise unterstützend wirken könnten.

*Fall 2a:* Annahme einer Verwachsung von  $\text{CoCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ , also eines Einfachsalzes, mit Salmiak.

Scheinbar ähnlich, aber bei genauerer Betrachtung doch ganz wesentlich anders als bei 1b liegen die Dinge bei vorliegendem Fall 2a. Geometrisch finden wir, wie S. 38 bereits gezeigt, natürlich auch hier sehr gute Übereinstimmung nach zahlreichen Netzebenen, darunter besonders gut wiederum die Übereinstimmung nach {110}. Geometrische Analogien sind aber naturgemäß *nur notwendige, nicht jedoch hinreichende* Bedingungen für aktive Verwachsungen. Welche Kräfte stehen hier nun zur Verfügung, um die vorhandenen Netzebenenverwandtschaften in Gestalt von Verwachsungen zur Auswirkung kommen zu lassen? Die Antwort darauf wurde im Prinzip auf S. 35, gelegentlich der Besprechung der

gitterbauenden Kräfte in Komplex- bzw. Doppelsalzkristallen, bereits gegeben: es sind eben jene Affinitäten zwischen den Komponenten eines Komplexes, die auch die Bildung des chemischen Komplexes in der Lösung bewirken! (Übergangstyp von der van der Waalsschen zur Atombindung). Das solche Affinitäten im Falle der Eisensalmiakmischkristalle vorhanden sind, beweist die Existenz der zugehörigen Doppelsalze (außer dem  $\text{Cu}$ -Doppelsalz sind bekannt:  $\text{MnCl}_2 \cdot 2\text{NH}_4\text{Cl} \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  und  $\text{FeCl}_3 \cdot 2\text{NH}_4\text{Cl} \cdot \text{H}_2\text{O}$ ). Für das Eisensalz ist die Komplexbildung überdies unmittelbar für den Lösungszustand nachgewiesen. Dasselbe gilt bezeichnenderweise nach H. Käding auch für das System  $\text{KCl}-\text{PbCl}_2-\text{H}_2\text{O}$  (19)! Wie steht es nun mit der Stärke solcher komplexbildenden Kräfte? Sie kann, je nach den Partnern, natürlich recht verschieden sein. Es darf aber wohl angenommen werden, daß diese Kräfte im vorliegenden Falle wenigstens die Größenordnung der Ionenkräfte zwischen  $\text{NH}_4$  und  $\text{Cl}$  erreichen; wahrscheinlich sind sie aber größer. Und auf jeden Fall sind sie weit größer als die van der Waalsschen Kräfte von Fall 1b; denn das sind ja nur jene schwachen *Restkräfte*, die *nach* innerkomplexarer Abbindung der Affinitäten zwischen  $\text{NH}_4\text{Cl}$  und  $\text{CoCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  für  $\text{Cl}$  übrig geblieben sind.

Damit sind nun alle Bedingungen gegeben, nach denen gemäß Fall 2a eine Mischkristallbildung zwischen Salmiak und den verschiedenen Einfachsalzen vorzustellen wäre: Denken wir uns ein Komplexsalz, dessen Komponenten so ausgezeichnete geometrische Analogien aufweisen, wie es für Salmiak und etwa  $\text{CoCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  nachgewiesen wurde, und halten wir beim Kristallisierenlassen einer wäßrigen Lösung dieser beiden Komponenten jene  $P$ - $T$ - $C$ -Bedingungen ein, bei denen das Komplexsalz selber eben noch nicht spontan entsteht, so werden wir uns gut vorstellen können, daß die komplexbildenden Kräfte sich nicht mehr ausschließlich als trachtändernde Oberflächenadsorptionen auswirken, sondern darüber hinaus noch zu einer ungewöhnlichen Betätigung kommen können in Gestalt von quasi-homogenen Mischungen. Einer solchen Deutung entsprechen auch bestens die sehr diffizilen Darstellungsbedingungen solcher Mischsysteme. Man könnte den hier abgeleiteten Mischungsmechanismus auch als eine Abfangreaktion im Sinne V. M. Goldschmidts ansehen, wobei die treibende Kraft jedoch nicht so sehr, wie üblich, in der höheren Wertigkeit der abgefangenen Komponente zu suchen wäre, als darin, daß die komplexbildenden Kräfte auch unterhalb



der Stabilitätsgrenze des D-Salzes bereits größer sind als die van der Waalsschen Kräfte zwischen den Molekülen der eigenen Art. Zu dieser ungewöhnlichen treibenden Kraft käme als notwendige Eigenschaft ferner eine ungewöhnliche, aber dennoch ganz ausgezeichnete quasi-dreidimensionale Gitterbeziehung zwischen den Komponenten. Wenn diese Deutung richtig ist, so müßten solche anomalen Mischungen eigentlich viel öfter vorkommen als bisher bekannt ist. In der Tat dürften weitere Fälle wohl nur darum der Aufmerksamkeit bisher entgangen sein, weil ihre Komponenten weniger vollkommen mischbar sind und weniger auffallende Eigenschaften besitzen, mithin besser getarnt sind als die vorstehenden Schwermetallhalogenide. Damit ergibt sich die allgemein kristallchemisch, wie insbesondere geochemisch (20) wichtige Aufgabe, nach weiteren getarnten Systemen des vorliegenden *anomalen, aber dennoch klar definierten* Typs zu suchen. Bei der bisherigen Unkenntnis des Mischungsmechanismus war eine systematische Suche jedoch nicht möglich, so daß die bisher in Natur oder Laboratorium bekanntgewordenen Tarnungen, soweit sie zu den anomalen Mischsystemen gehören, sämtlich mehr oder weniger Zufallsentdeckungen sind. Wenn der vorstehend gebrachte anomale Mischungsmechanismus aber richtig ist, so ist damit ein klar umrissener Weg für die systematische Suche nach solchen anomalen Mischsystemen gegeben. Hierauf wird weiter unten noch zurückzukommen sein.

Die grundlegende Bedeutung der komplexbildenden Kräfte haben auch Gruner und Sieg l. c. erkannt und in Gestalt einer Faustregel (l. c. 4 S. 179) formuliert, die besagt, daß die Tendenz zur Komplexbildung weder zu gering noch zu groß sein darf. Durchmustert man daraufhin die wirklich gesicherten anomalen Mischsysteme, so kommt man jedoch zu einer derart großen Toleranzweite, daß mit dem Satz praktisch nicht viel anzufangen ist. So ist bei den  $Fe^{III}$ -Salzen das *D*-Salz sehr leicht darstellbar und sehr beständig, während das entsprechende Einfachsalz völlig instabil ist. Bei den *Co*-Salzen hingegen ist umgekehrt gerade das Einfachsalz recht stabil, während das Doppelsalz bisher nicht dargestellt werden konnte und möglicherweise überhaupt nicht existenzfähig ist.

*Fall 2b:* Schließlich wäre noch eine Möglichkeit zu erörtern, die sich mit dem Ergebnis von Fall 2a aufdrängt. Man könnte nämlich auf der Basis des interessanten Royerschen (21) Verwachsungsexperiments, bei dem die Bildung einer kristallinen Phase (*NaBr*) außerhalb ihres Stabilitätsbereiches auf einer passenden Netzebene als Unterlage (*PbS*-

Spaltfläche) erzwungen wird, einen Mittelweg zwischen 1a und 2a begründen. Man könnte also etwa annehmen, daß unter dem Einfluß des Wirtgitters das Doppelsalz auch außerhalb seines Stabilitätsgebietes entsteht und damit eingelagert wird. Damit wäre aber genau dasselbe oszillierende, submikroskopisch-dreidimensionale Schichtwachstum von Wirt und Gast nach mehreren Netzebenen zu erwarten wie bei Fall 1a. Im Pulverdiagramm müßten also auch bei diesem Verwachsungsmechanismus beide Komponenten nebeneinander erkennbar sein. Im Endergebnis unterscheiden sich 1a und 2b also offenbar nicht.

Damit sind insgesamt also drei strukturell wesentlich verschiedene Verwachsungsgesetze vorgetragen worden. Scheiden wir Fall 1b als recht unwahrscheinlich sogleich aus, so bleiben also immer noch zwei prinzipiell verschiedene Deutungsmöglichkeiten für die anomalen Mischsysteme übrig, und jeder dieser 2 Fälle begreift wieder eine ganze Anzahl von Unterfällen in sich, da bei der beschriebenen Gitterverwandtschaft der Komponenten sehr viele Netzebenenübereinstimmungen bestehen. Ob eine Entscheidung zwischen diesen mannigfachen Möglichkeiten auf rein röntgenographischem Wege überhaupt möglich ist, läßt sich, wie weiter unten gezeigt werden wird, nicht mit Sicherheit voraussagen. Die bisherigen Ergebnisse reichen dafür jedenfalls nicht aus. Bei dieser Lage der Dinge schien es mir zweckmäßig, zunächst auf nichtröntgenographischem Wege weiterzukommen. Eine Vervollständigung in röntgenographischer Hinsicht soll später nachfolgen. Es sind also zunächst in Weiterführung der früheren Versuche erneut Kobaltsalmiakkristalle hergestellt und kristallographisch und optisch untersucht worden. Die Ergebnisse bringt der folgende Abschnitt.

##### **5. Eigenschaften des Kobaltsalmiaks als Beispiel für ein typisches anomales Mischsystem der Eisensalmiakgruppe und Auswahl des wahren Verwachsungsgesetzes.**

a) Untersuchungen am Kobaltsalmiak (hierbei werden die Ergebnisse von l. c. 3 vorausgesetzt).

Nachdem die Gegenüberstellung der wahrscheinlichen Komponenten des Kobalt- bzw. Kupfersalmiaks nur zu einer begrenzten Zahl von gut definierten Verwachsungsmöglichkeiten, nicht aber zu einer Entscheidung zwischen ihnen geführt hat, soll nunmehr ein typisches anomales Mischsystem der Eisensalmiakgruppe selber in den Kreis der Betrachtungen einbezogen werden. Als solches wählte ich aus den auf S. 37 bereits

angegebenen Gründen und entsprechend meinen früheren Erfahrungen den Kobaltsalmiak.

Die erneute Darstellung dieses anomalen Mischsystems lieferte unter anderem auch geschlossen-ebenflächig ausgebildete Kristalle von würfeligem Habitus und gleichmäßig tief karminroter Farbe. Die Tracht war entsprechend allen früheren Erfahrungen und durchaus erwartungsgemäß schwankend, Kombination:  $\{100\} + \{hk0\} + \{211\}$ . Die nicht sehr genaue mikroskopische Winkelmessung (schlechte Beschaffenheit der Kristalle) ergab im Durchschnitt  $30^\circ$  für die Neigung von  $\{hk0\}$  gegen  $\{100\}$  (s. Fig. 7). Das wäre nun sowohl mit  $\{210\}$  als auch mit  $\{320\}$  (entsprechend Johnson l. c. 2) verträglich. Es sind daher beide Formen im Auge zu behalten. Sie werden abkürzend als  $\{hk0\}$  bezeichnet werden.

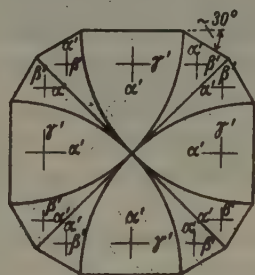
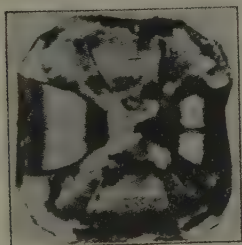


Fig. 6. Kobaltsalmiakkombination  $\{100\} + \{hk0\}$ ; Schnitt  $\parallel \{100\} (+N)$ .

Fig. 7. Skizze zu Photo Fig. 6, nebst optischer Orientierung.

Meist herrschte der Würfel vor und  $\{hk0\}$  und besonders  $\{211\}$  traten zurück, teils war auch  $\{hk0\}$  trachtbeherrschend. Andere Kristallisate wiesen jedoch zum Teil ganz andersartige Begrenzungselemente auf. Das ist auch ohne weiteres zu verstehen, da nach den Ausführungen auf S. 44 bei anomalen Mischsystemen Oberflächenadsorption und Einbau trachtändernd einwirken können.

Ein Individuum, bei dem sich  $\{100\}$  und  $\{hk0\}$  etwa im Gleichgewicht befanden, wurde in Richtung einer vierzähligen Achse photographisch aufgenommen und als Fig. 6 abgebildet. Fig. 7 stellt eine schematische Skizze nebst einigen Einzeichnungen nach Photo Fig. 6 dar. Entsprechend den 12 Flächen des Umrisses weist der vorliegende Schnitt  $\parallel \{100\}$  12 sehr gleichmäßig ausgebildete und scharf gegeneinander abgegrenzte Sektoren auf, vier  $\{100\}$ -Sektoren und 8  $\{hk0\}$ -Sektoren. Erstere vier Sektoren sind nicht ganz einheitlich, sondern setzen sich aus den eigentlichen  $\{100\}$ -Sektoren und aus  $\{hk0\}$ -Sektoren zusammen. Die Schnittkante beider Formen ist eine der zwei  $\{100\}$ -Richtungen in der



Bildebene. Da wir in diesem Falle in Richtung der geringsten Masse des  $\{hk0\}$ -Sektors durch diesen hindurchsehen, so kann ihr Einfluß auf die Optik des kombinierten Sektors wohl als unerheblich angesehen werden. Anders die acht reinen  $\{hk0\}$ -Sektoren. Bei ihnen sehen wir einmal nur durch  $\{hk0\}$ -Gebiet hindurch und zum andern in Richtung der Langachse dieser Sektoren.

Die Auslöschung erfolgt, wie Fig. 7 zeigt, in allen Sektoren jeweils parallel zweien der drei Würfelkanten. Jeder Würfelsektor weist also mit seinem linken und rechten  $\{hk0\}$ -Nachbarn gleiche Auslöschungsorientierung auf. Dennoch bestehen gewisse Unterschiede.  $\{100\}$  löscht stets schlagartig aus,  $\{hk0\}$  aber stets mehr oder weniger undulös, derart, daß der eine  $\{hk0\}$ -Nachbar  $3-4^\circ$  vor  $\{100\}$  auszulöschen begann und der andere  $3-4^\circ$  über  $\{100\}$  hinaus auslöschte. Dicke des Kriställchens: etwa 0,5 mm; Farbe: einheitlich tief karminrot; Pleochroismus: ausgeprägt; Doppelbrechung: maximal Rot I. O.; optischer Charakter s. Fig. 7; Einzelheiten s. Tab. 10:

Tabelle X.

Sektor	Absorptionsfarbe	Gangunterschied
$\{100\}$	$\left\{ \begin{array}{l} \parallel \gamma' \text{ kräftig karminrot} \\ \parallel \alpha' \text{ fahlblau mit deutlichem} \\ \text{Stich nach Karmin} \end{array} \right.$	Rot I. O.
$\{210\}$ bzw. $\{320\}$	$\left\{ \begin{array}{l} \parallel \alpha' \text{ fahlblau mit deutlichem} \\ \text{Stich nach Karmin} \\ \parallel \beta' \text{ rein karminrot} \end{array} \right.$	Grau I. O.

Das entspricht also bestens dem Pleochroismus des  $\text{CoCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ , würde vermutlich aber ebenfalls zu einem hypothetischen Komplexsalz  $\text{CoCl}_2 \cdot 2\text{NH}_4\text{Cl} \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  passen. Innerhalb der Sektoren waren die optischen Erscheinungen bei gekreuzten, wie bei parallelen Nikols recht einheitlich, die Sektorengrenzen demgemäß scharf ausgeprägt.

Wie erklärt sich nun das teilweise übereinstimmende, teilweise aber sehr abweichende Verhalten der verschiedenen Sektoren? Verschiedene Präparatdicke oder Schwermetallmenge kommen als Erklärung nicht in Frage, da ersteres nicht zutrifft und die Farbtiefe bei Betrachtung des Präparates ohne Nikols auch für ein geübtes Auge keine erkennbaren Unterschiede aufwies. Eine Abhängigkeit der Einlagerung von den Formen der Wachstumstracht liegt in Übereinstimmung mit den bisherigen Ergebnissen (l. c. 2 und 3) also offenbar nicht vor.  $\{100\}$  und  $\{hk0\}$  scheinen jedenfalls gleich gut einzulagern. Die Ursache für die enormen Unterschiede der Doppelbrechung in  $\{100\}$  und  $\{hk0\}$  kann hiernach nur in einer verschiedenartigen Orientierung der optischen

Achsen in den  $\{100\}$ - bzw.  $\{hk0\}$ -Sektoren gesucht werden, was aber nur möglich ist, wenn die eingelagerte Substanz drei optische Achsen besitzt, also optisch zweiachsig ist. Das würde für das untersuchte  $\text{CoCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  ja zutreffen. Wenn wir nach allem also annehmen, daß dieses letztere Salz tatsächlich die Gastkomponente des Co-Salmiaks ist, so erhebt sich die weitere Frage: Wie muß man das  $\text{CoCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ -Gitter zum Salmiakgitter orientieren, damit das entstehende Mischsystem eben die oben angegebenen optischen Eigenschaften besitzt? Zur Beantwortung dieser Frage bieten sich folgende Anhaltspunkte:

1.  $\gamma'$  muß im vorderen Sektor genau parallel  $[010]$  liegen; die Spur des Indikatrixschnittes  $\perp \gamma'$  entspricht demgemäß  $\alpha'$ .

2. Parallel  $\gamma'$  darf keine merkliche Komponente von  $\alpha\text{-CoCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  (blau) wirksam sein;  $\gamma'$  muß also der  $\beta\text{-}\gamma$ -Ebene der  $\text{CoCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ -Indikatrix angehören.

3.  $\perp \gamma'$  muß in jedem Falle der relativ kleinste Brechungswert liegen, und dieser muß gemäß der überwiegend blauen Absorptionsfarbe parallel  $\alpha'$  etwa  $\alpha\text{-CoCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  entsprechen. Da  $\parallel \alpha'$  jedoch eine deutlich merkbare Karmintönung erkennbar ist, so ist  $\alpha'$  sicher nicht gleich  $\alpha\text{-CoCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ .

Die Möglichkeit der Verwachsung beider Komponenten unter Parallelagerung der kristallographischen Achsen ist bei der monosymmetrischen Natur der Gastkomponente mit obigen Bedingungen nicht mehr gegeben. Die einzige Orientierung, die alle Forderungen befriedigt, und zwar aufs beste befriedigt, während alle anderen stets gegen einzelne Forderungen verstoßen, ist die folgende:

1.  $\gamma\text{-CoCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  jeweils parallel  $\gamma'$ ; Spur des  $\alpha\text{--}\beta$ -Schnittes der  $\text{CoCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ -Indikatrix, also parallel  $\alpha'$ .

2. In  $\alpha'$  ist wirksam ein  $\alpha$ -näherer Zwischenwert des  $\alpha\text{--}\beta$ -Schnittes der  $\text{CoCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ -Indikatrix.

3. Senkrecht  $\gamma' + \alpha'$ , und nur in den  $\{hk0\}$ -Sektoren sichtbar, wirkt ein  $\beta$ -näherer Zwischenwert  $\beta'$  des  $\alpha\text{--}\beta$ -Schnittes der  $\text{CoCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ -Indikatrix.

4. Alle drei optischen Richtungen  $\alpha'$ ,  $\beta'$ ,  $\gamma'$  stehen senkrecht aufeinander und verlaufen parallel den drei  $[100]$ -Richtungen des Salmiaks.

In den vier  $\{100\}$ -Sektoren sind dann  $\gamma'$  und  $\alpha'\text{-CoCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ , in den acht  $\{hk0\}$ -Sektoren hingegen  $\beta'$  und  $\alpha'\text{-CoCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  wirksam. Damit wären alle optischen Eigenschaften des Kobaltsalmiaks befriedigt. Welches ist nun das geometrische Verwachsungsgesetz, das dieser optischen Orientierung entspricht? Aus der Auslöschungsschiefe folgt zunächst,

daß das Verhältnis von  $a$  zu  $c = 1 : 4^1$ ) bzw. etwas weniger gut  $= 1 : 3^1$ ) sein muß. Aus dem Pleochroismus und den wirksamen Brechungswerten in den verschiedenen Zonen läßt sich ferner folgern, daß das Verhältnis von  $a : b$  etwa  $1 : 1$  sein muß. Das ergibt als wahrscheinlichste Form  $\{441\}$  bzw. etwas weniger wahrscheinlich  $\{331\}$ . Eine dieser zwei Formen muß also nahe Analogie zu  $\{100\}$ -Salmiak aufweisen. In der Tat ergibt die Rechnung, daß keine der benachbarten Flächen eine so ausgezeichnete Übereinstimmung der Kanten- und Winkelverhältnisse mit  $\{100\}$ -Salmiak aufweist, wie gerade  $\{441\}$ ! Die Figuren 8 und 9 geben die entsprechenden Netzebenenverhältnisse wieder:

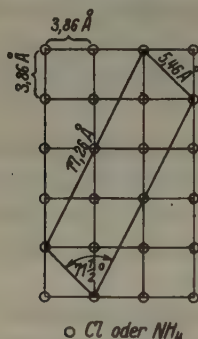


Fig. 8.  $(100)\text{-NH}_4\text{Cl}$  mit  $\{441\}\text{-CoCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$   
entsprechendem Ausschnitt.



Fig. 9.  $\{441\}\text{-CoCl}_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ .

Bei der nachgewiesenen quasi-dreidimensionalen Gitteranalogie war nun von vornherein zu erwarten, daß auch senkrecht zu  $\{331\}$  bzw.  $\{441\}$  analoge Perioden vorhanden sein würden, wie bei  $\text{NH}_4\text{Cl}$ . Das ist auch der Fall, wie Fig. 10 und 11 und Tabelle 11 zeigen (es wurde nur  $\{441\}$  durchgerechnet):

Tabelle XI.

Es entsprechen einander:		$NH_4Cl$	$CoCl_2 \cdot 2H_2O$
Form	{	{100} dazu Fig. 8	{441} dazu Fig. 9
		{110} » Fig. 10	{111} » Fig. 11
		{210}	{441}
		5,46 Å	5,53 Å
Perioden	{	17,26 Å	16,7 Å
		3 · 3,86 = 11,58 Å	11,6 Å
		Winkel zwischen den Perioden	
		71½° bzw. 90° bzw. 90°	67½° bzw. 82° bzw. 82°

1) Hierbei sind die röntgenographisch gefundenen Identitätsperioden zugrundegelegt worden.



Beide Gitter enthalten also drei nicht komplanare Perioden, die nach Länge und Größe der zwischen ihnen liegenden Winkel einander recht gut entsprechen und eine pseudokubisch-monokline bzw. pseudotriklin-kubische Zelle bilden. Es liegt also eine recht nahe quasi-räumliche Analogie vor, wobei die Achsenrichtungen beider Gitter jedoch nicht, wie bei normal-isomorphen Mischungen, parallel, sondern stark geneigt zueinander orientiert sind.

Bei gleicher Orientierung würde die geometrische Übereinstimmung zwischen  $\text{CuCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  und  $\text{NH}_4\text{Cl}$  sogar noch merklich besser sein (die diesbezüglichen Werte sind:  $11,5 \text{ \AA}$  bzw.  $16,9 \text{ \AA}$  bzw.  $5,45 \text{ \AA}$  und

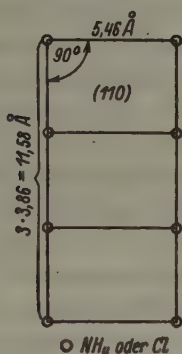


Fig. 10.  $(110)\text{-NH}_4\text{Cl}$  mit  $(111)\text{-CoCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  entsprechendem Ausschnitt.

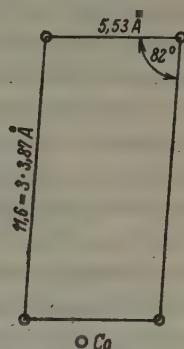


Fig. 11.  $(111)\text{-CoCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ .

$69^\circ$  bzw.  $86^\circ$  bzw.  $88^\circ$ ). Daß der Kupfersalmiak dennoch eine deutliche Ausnahmestellung einnimmt, hat seinen Grund im Sinne von Gruner und Sieg l. c. wohl in ungünstigen Löslichkeits- oder Komplexbildungseigenschaften. Hierbei wäre auch an eine instabile monokline Modifikation als wahre Gastkomponente zu denken. Man könnte ferner vermuten, daß das für  $\text{CoCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  abgeleitete Verwachsungsgesetz auch für die übrigen Glieder der Eisensalmiakgruppe gilt. Mangels ausreichender Kenntnis der optischen und kristallographischen Eigenschaften der letzteren ist eine diesbezügliche Entscheidung vor der Hand jedoch nicht zu treffen.

Welche Auswirkungen haben Gitterbeziehungen der beschriebenen Art nun auf die Art der Einlagerung der Gastkomponente? Man sieht zunächst ohne weiteres ein, daß es für die Orientierung offenbar gleichgültig ist, nach welcher der drei betrachteten Formen das Wachstum erfolgt ist. Und zwar wird die Einlagerung orientierungsmäßig stets so zu be-

handeln sein, als ob sie ausschließlich nach {100} erfolgt wäre. Dies gilt bei der vorliegenden quasi-dreidimensionalen Gitteranalogie allgemein auch für die übrigen Formen, woraus folgt, daß die jeweilige Wachstumstracht des Salmiak ohne Einfluß ist auf die Orientierung der Einlagerung. Anders jedoch der Mischungsmechanismus. Dieser bleibt naturgemäß an die jeweilige Wachstumstracht eng gebunden und kann sich sehr wohl mit dieser ändern (z. B. hinsichtlich der eingelagerten Menge). Die beschriebene Verwachsung läßt sich also stets so ansehen, als ob nur nach {100}-Salmiak eingelagert worden wäre, in bester Übereinstimmung mit der empirischen Feststellung, daß der Kobaltsalmiak (das gilt zugleich für die ganze Gruppe) sich stets aus sechs vierseitigen Anwachspyramiden zusammensetzt mit den 6 Würfelflächen als Pyramidengrundflächen und dem Würfelmittelpunkt als gemeinsamer Spitze aller Pyramiden. Jede dieser Anwachspyramiden verhält sich nach obigem wie ein optisch 2-achsig negativer Kristall mit den drei optischen Achsen  $\alpha'$ ,  $\beta'$ ,  $\gamma'$ , wobei  $\alpha'$  jeweils der Höhenlinie der Pyramiden entspricht und  $\beta'$  und  $\gamma'$  senkrecht dazu wirken, und zwar parallel den Kanten der jeweiligen Basiswürfelfläche des Sektors. Daß jeder dieser Sektoren sich optisch wie ein 3-achsiges Ellipsoid verhält und nicht wie ein 2-achsiges (Johnsen l. c. 2), ließ sich auch direkt beweisen, und zwar mit Hilfe der Einbettungsmethode. Bei einem Pulverpräparat fällt nämlich im allgemeinen die Komplizierung fort, die das Zusammenwirken der verschiedenen Sektoren beim geschlossenen Kristall hervorruft. Ergebnis der Pulveruntersuchung von tief blauviolett gefärbtem, ganz frisch dargestelltem Material: Optisch-zweiachsig positiv;  $2V \sim 65^\circ$ ; Doppelbrechung der einzelnen Körner sehr schwankend, maximal weiß I. O. (Korngröße etwa  $50 \mu$ ). Das entspricht also wiederum sehr gut den für  $\text{CoCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  gefundenen Daten; doch ist der Achsenwinkel gegenüber dem des freien Salzes sicher etwas verkleinert, d. h. das wechselseitige Verhältnis der 3 Brechungswerte ist leicht geändert.

Wiederum wurde beobachtet, daß mit der Einlagerung der Gastsubstanz eine sehr deutliche Veränderung der Kohäsionseigenschaften des Salmiak einhergeht (l. c. 2 und 3), und zwar hat der tief gefärbte Kobaltsalmiak die deutliche Plastizität des reinen Salmiak gegen ausgesprochen sprödes Verhalten und muschligen Bruch eingetauscht, wobei der Grad der Sprödigkeit den des  $\text{Cu-D-Salzes}$  noch zu übertreffen scheint.

Aus vorstehendem Abschnitt folgt also, daß dem  $\text{NH}_4\text{Cl}$  im Falle des  $\text{Co-Salmiak}$  eine optisch-zweiachsig positive Substanz mit den

pleochroitischen Eigenschaften des  $\text{CoCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  streng gesetzmäßig eingelagert ist. Wenn wir andererseits das  $\text{CoCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ -Gitter so zum  $\text{NH}_4\text{Cl}$ -Gitter orientieren, wie die optischen Eigenschaften des *Co-Salmiaks* es erfordern, so ergibt sich eine ausgezeichnete quasi-dreidimensionale Analogie der beiderseitigen Gitter. Nur der *Aw*, also das relative Verhältnis von  $\alpha, \beta, \gamma$  zueinander, ist im Mischzustand etwas geändert gegenüber dem freien *Co-Salz*! Dies alles kann gewiß als starke Stütze für die Richtigkeit des vorgetragenen Verwachsungsgesetzes, also für die Gültigkeit von Fall 2a angeführt werden, doch ist ebenfalls zu bedenken, daß auch das *Co-Doppelsalz*, wie die große Ähnlichkeit zwischen *Cu-Einfach- und Doppelsalz* zeigt, sicherlich eine ähnlich gute Netzebenenverwandtschaft und Übereinstimmung der sonstigen Eigenschaften (Optik) aufweisen würde. Eine letzte Entscheidung ist also auch hiermit noch nicht gegeben. Es sind mithin weitere geeignete Eigenschaften der anomalen Mischsysteme in den Kreis der Betrachtungen einzubeziehen, ehe zur Auswahl des eigentlichen Mischungsmechanismus geschritten werden kann. Als solche Eigenschaften sind zu nennen:

1. Die bereits erwähnte starke Änderung des Kohäsionsverhaltens des  $\text{NH}_4\text{Cl}$  mit der Schwermetallsalzeinlagerung.

2. Einbettungsflüssigkeiten, die gepulvertes Eisen-Doppelsalz nicht merklich angreifen, zerstörten Eisensalmiak augenblicklich. In letzterem muß also eine sehr viel empfindlichere Substanz vorhanden sein als das Eisen-Doppelsalz. Dies trifft auf das wahrscheinlich gemachte Eisen-Einfachsalz,  $\text{FeCl}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$ , in hohem Maße zu. Entsprechend verschieden war auch die Haltbarkeit des Eisen-Doppelsalzes bzw. des Eisensalmiaks an der Luft. Ersteres war nach nunmehr 8jährigem Liegen unter einfachem Korkverschluß völlig frisch. Letzterer hingegen hat seine anomale Doppelbrechung unter gleichen Bedingungen teilweise bis völlig verloren.

3. Wenn die Doppelsalze stabil eingelagert wären, müßte man erwarten, daß die Menge an eingelagerter Substanz innerhalb des Stabilitätsbereiches der Doppelsalze am größten ist. Das ist indes nicht der Fall. Im Gegenteil, sobald das Bildungsgebiet der Doppelsalze erreicht ist, entstehen diese, aber keine anomalen Mischsysteme mehr. Dieses Argument allein dürfte eine Einlagerung von stabilen Doppelsalzen (Fall 1a) bereits völlig ausschließen. Wenn also Doppelsalze eingelagert sind, so kann das nur gemäß Fall 2b geschehen, d. h. Einlagerung der Doppelsalze außerhalb ihres Stabilitätsgebietes unter dem stabilisierenden Einfluß des Salmiakgitters!

Im folgenden sollen nunmehr die Mischungsmechanismen der zwei



gegensätzlichen Fälle 2a und 2b (= 1a) abgeleitet und an Hand obiger Eigenschaften geprüft werden.

### b) Mischungsmechanismus.

#### 1. Einlagerung des Doppelsalzes (Fall 2b bzw. 1a).

Bei Annahme einer Doppelsalzeinlagerung lägen gemäß S. 39 als gitterbauende Kräfte, also auch als Verwachsungskräfte, beiderseits Ionenkräfte vor. Entsprechend der quasidreidimensionalen Gitteranalogie zwischen Doppelsalz und Salmiak wäre die Verwachsung also etwa über  $NH_4$ -Simultanebenen anzunehmen, wobei die Art der einlagernden Ebene bzw. Ebenen von der jeweiligen Wachstumstracht abhängig ist. Es wird hiernach also gemäß l. c. 3 und 5 ein Schichtwachstum resultieren, bei dem die Dicke der Fremdstoffschichten zwar submikroskopisch bleibt, aber doch bereits dreidimensionaler Natur sein wird (vgl. hierzu auch S. 40). Da bei dieser Verwachsungsart relativ wenige  $NH_4$ -Atomionen relativ große energetisch passive Komplexe verknüpfen, so ist zu erwarten, daß das entstehende Mischsystem gegenüber Salmiak eher eine Schwächung als eine Versteifung des Gitterzusammenhalts aufweist. Das Gegenteil ist jedoch der Fall. Die angenommene Verknüpfung dürfte ferner kaum imstande sein, merkliche einseitige bzw. wechselseitige Gitterdeformationen hervorzurufen. Im Pulverdiagramm müßte neben den Salmiakreflexen also stets auch das praktisch unveränderte Doppelsalzdigramm erscheinen. Da dies in gewisser Weise jedoch auch für die Einfachsalz-Einlagerung (Mechanismus 2) zutreffen könnte, so soll diesem Argument kein entscheidendes Gewicht beigelegt werden. Gegen eine Doppelsalzeinlagerung sprechen aber entschieden die Kohäsions-Haltbarkeits- und Löslichkeitseigenschaften, so daß insgesamt wohl der Schluß gezogen werden kann, daß Doppelsalze nicht die wahren Gastkomponenten sind. Auch die von Mehmel und Nespital l. c. 17 beobachtete gesetzmäßige Aufwachsung des Doppelsalzes auf  $KCl$  widerspricht diesem Ergebnis nicht, wie denn gesetzmäßige Aufwachsung überhaupt kein Beweis für die Fähigkeit zu homogener Einlagerung ist (die Aufwachsung dürfte in diesem Falle sicher gemäß Fall 1a erfolgen). Auf die Dampfdruckmessungen von Gruner und Sieg l. c. wird weiter unten noch eingegangen werden.

#### 2. Einlagerung von Einfachsalzen.

Das Verwachsungsgesetz wurde hinsichtlich der geometrischen und energetischen Seite als Fall 2a bereits ausführlich behandelt. Es konnte als unvollständige Komplexsalzbildung gedeutet werden oder auch als Abfangsreaktion, wobei die treibende Kraft jedoch nicht eigent-

lich in der höheren Wertigkeit der abgefangenen Komponente zu suchen war, sondern darin, daß die komplexbildenden Kräfte auch unterhalb der Bildungsgrenze der Doppelsalze bereits größer sind als die van der Waalsschen Kräfte zwischen den Molekülen der eignen Art. Zu dieser ungewöhnlichen treibenden Kraft kam als notwendige Eigenschaft ferner eine ungewöhnliche, quasi-dreidimensionale Gitterbeziehung zwischen den Komponenten. Wie ist bei diesen Voraussetzungen nun der Mischungsmechanismus vorzustellen? Gehen wir etwa von einer *Cl*-Ebene des Salmiakgitters aus und betrachten die weitere Anlagerung. Dann gibt es offenbar zwei energetisch sehr verschiedenartige Möglichkeiten des Weiterwachsens:

- a) Einmal könnte  $NH_4$ , also die eigne Bausteinart angelagert werden;
- β) zum andern könnte  $CoCl_2 \cdot 2H_2O$  angebaut werden, wobei eine Art zweidimensionale Komplexsalzstruktur entstehen würde. Tatsächlich dürfte diese letztere Anlagerungsart allerdings so vor sich gehen, daß nicht *Cl* und  $CoCl_2 \cdot 2H_2O$  nacheinander angebaut werden, sondern daß die in der Lösung bereits vorhandenen Komplexe über ein *Cl* des Komplexes ( $Cl_2$  der Figur 4) als Ganzes angebaut werden.

Beide Anlagerungsarten bieten geometrisch keinerlei Schwierigkeiten, energetisch betrachtet sind sie jedoch grundverschieden, denn bei Anlagerung der eigenen Art (Fall *a*) wird das Wachstum ausschließlich durch Ionenkräfte besorgt, im Fall β aber abwechselnd durch Ionen- und innerkomplexare Kräfte (Übergang von der van der Waalsschen zur Atombildung). Stärkemäßig dürften letztere Kräfte den ersteren überlegen, zum wenigsten aber gleichwertig sein. Bei weiterer Anlagerung an die nunmehr durch  $CoCl_2 \cdot 2H_2O$  besetzte äußerste Netzebene sind wieder zwei Möglichkeiten vorhanden:

- a) Anlagerung der eigenen Art, d. h.  $CoCl_2 \cdot 2H_2O$ ;
- β) Anlagerung von *Cl* unter Vervollständigung des pseudooktaedrischen Komplexes.

Im ersteren Fall ständen nur schwache van der Waalssche Kräfte zur Verfügung, im zweiten hingegen wieder innerkomplexare. Energetisch dürfte sich die letztere Anlagerung also viel mehr lohnen, mithin viel wahrscheinlicher sein. Das ergibt also einen Mischkörper mit schichtweiser, quasi-molekularer Fremdstoffeinlagerung ganz im Gegensatz zum Verwachsungstyp 1a (gleich 2b), bei dem die Gastkomponente eine längere Periode aufweist. Da die Einlagerung im vorliegenden Falle also in einer Art Netzebenenkomplexbildung besteht, die Verknüpfung mithin sehr eng ist, so muß wohl angenommen werden, daß das Gitter der Gast-

komponente dem des Wirts weitgehend angepaßt wird. Der Gastkomponente wird durch den Einbau also eine Tendenz zu kubischer Anordnung erteilt. Umgekehrt wird möglicherweise aber auch das Salmiakgitter etwas deformiert. Da die geometrische Übereinstimmung beider Gitter nach dem abgeleiteten Verwachsungsgesetz aber ohnedies bereits ganz vorzüglich ist, so wird die Verrückung der Gitterlagen wohl nicht erheblich sein. Wie würde nun das Pulverdiagramm eines solchen Mischkörpers aussehen? Werden Einfachsalzlinien zu erwarten sein oder werden bereits Doppelsalzperioden, möglicherweise verzerrt, auftreten oder sind die beiden Gitter so fest miteinander verkettet, daß ein neues, quasi-einheitliches Gitter wahrscheinlicher ist, dessen geometrische Positionen denen des Wirts nahe entsprechen, das also im wesentlichen Intensitätsänderungen gegenüber Salmiak aufweisen würde? Es muß bei diesem Mechanismus jedenfalls damit gerechnet werden, daß die Pulverdiagramme der Mischkörper möglicherweise gewisse Anklänge an echte Mischdiagramme von  $NH_4Cl$  + Doppelsalz aufweisen, ohne daß das Doppelsalz tatsächlich eingelagert ist. Zur Entscheidung dieser sehr diffizilen Frage reichen die bisherigen röntgenographischen Untersuchungen jedoch nicht aus. Sie zeigen aber immerhin, daß eine echte Doppelsalzeinlagerung zum wenigsten beim Eisensalmiak sehr unwahrscheinlich ist. Ob sich röntgenographisch überhaupt viel mehr aussagen lassen wird, als die bisherigen Untersuchungen bereits ergeben haben, müssen die laufenden Arbeiten zeigen.

Bei einer solchen Mischstruktur entfällt die Beweiskraft der von Gruner und Siegl. c. für die *D*-Salz-Einlagerung angezogenen Tensionsbestimmungen. Auch ihre strukturellen Vorstellungen, die auf eine Art gitterunabhängiger Einlagerung hinauslaufen (*NaCl* und *KCl* werden von ihnen als gleichwertig mit  $NH_4Cl$  behandelt!) und damit eine ganz wesentliche Seite des Problems übersehen, dürften sich mit den Ausführungen unter Kap. 4 und 5 erledigen.

Zusammenfassend läßt sich sagen, daß der vorstehend beschriebene Mischungsmechanismus 2a (Einfachsalzeinlagerung mit Tendenz zur Komplexbildung) allen bisher bekannt gewordenen Eigenschaften der Eisensalmiakmischkristalle bestens gerecht wird, während gegen die echte Doppelsalzeinlagerung (Mechanismus 1a bzw. 2b) schwerwiegende Bedenken geltend gemacht werden mußten.

### c) Folgerungen.

Bei vorstehenden Ausführungen wurde überwiegend der Kobaltsalmiak als experimentelle Grundlage benutzt, das gefundene Mischungs-



gesetz in seinen allgemeinen Zügen aber auf die ganze Eisensalmiakgruppe übertragen. Wenngleich die engen Analogien zwischen den Gliedern der Gruppe (vielleicht mit gewisser Ausnahme von Kupfersalmiak) eine solche Übertragung auch sicherlich rechtfertigen, so wäre es für die weitere Ausgestaltung des Mischungsgesetzes im einzelnen dennoch von großem Interesse, einige weitere Glieder einer genauen Betrachtung zu unterziehen. Dafür fehlt es z. Z. jedoch an den nötigen experimentellen Unterlagen. Diese wären insbesondere wünschenswert für:

1. Nickelsalmiak, wegen der starken und positiven Doppelbrechung des anomalen Mischsystems.

2. Kupfersalmiak, wegen seiner Ausnahmestellung.

3. Eisen-III-Salmiak, wegen des Ersatzes  $Cl-H_2O$  und  $Me^{III}-Me^{II}$ .

Weiter erhebt sich die Frage, ob die bisher angeführten Glieder,  $Mn-Fe^{II}-Co-Ni-Cu$  und  $Fe^{III}$ -Salmiak bereits alle Glieder der Gruppe sind. Könnte diese nicht, wie vielfach versucht (vgl. z. B. l. c. 3), erweitert werden auf das gleichfalls *rz*-kubische  $TlCl$ , auf die analogen Bromide, auf die analogen  $Zn-Cd$  usw. Salze? Experimentell sind die Ergebnisse in dieser Hinsicht bisher zwar ziemlich negativ verlaufen bzw. zum wenigsten unsicher, dennoch wäre es wohl an der Zeit, diese Frage auf der Grundlage der nunmehr bekannten strukturellen Voraussetzungen des anomalen Mischungsmechanismus noch einmal in Angriff zu nehmen:

Schließlich sei noch kurz auf die anorganisch-organischen Mischsysteme etwa vom Typ: Murexid—Steinsalz (bzw.  $KCl$ ) oder  $K_2SO_4$ -Ponceaurot (l. c. 15) eingegangen. Auch sie sind gekennzeichnet durch völlige Inkommensurabilität der Komponenten in kristallchemischer Hinsicht, auch sie sind ausgezeichnet durch deutliche Tendenz zu Komplexbildung wenigstens in der Lösung (s. l. c. 15) und auch sie sind schließlich, wie l. c. 15 ebenfalls bereits gezeigt wurde, empfindlich abhängig von der Struktur von Wirt- und Gastgitter. Schließlich sind auch die allgemeinen Erfahrungen, Kunstkniffe usw. für ihre Darstellung denjenigen der Eisensalmiakgruppe so ähnlich, daß es sehr nahe liegt, Verwachsungsgesetz und Mischungsmechanismus der Eisensalmiakkristalle in den allgemeinen Zügen auch auf die genannten anorganisch-organischen Mischsysteme zu übertragen. Bei dem gegenwärtigen Stand unserer Erkenntnisse und Erfahrungen auf dem Gebiet der organischen Kristallstrukturen dürfte die Bearbeitung dieses Fragenkomplexes überdies auch experimentell nicht mehr verfrüht sein. (Mit der Bearbeitung ist bereits begonnen worden.)

### 6. Zusammenfassung der Ergebnisse.

1. In einer früheren Arbeit des Verf. (l. c. 3) wurde folgender Chemismus für die Gastkomponenten der einzelnen Glieder der Eisensalmiakgruppe wahrscheinlich gemacht:

$\text{CoCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ im Kobaltsalmiak	} direkte chemische Analyse
$\text{NiCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ im Nickelsalmiak	
$\text{FeCl}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$ im Eisen-III-Salmiak	
$\text{FeCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ im Eisen-II-Salmiak	} teils Analogieschluß
$\text{MnCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ im Mangansalmiak	

und mit Vorbehalt auch  $\text{CuCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  im Kupfersalmiak.

Das einzige bekannte Salz aus dieser Reihe war  $\text{CuCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ . Da es jedoch nur mit Vorbehalt in diese Gruppe gestellt werden durfte, so war es von Wichtigkeit, daß es gelang, in Gestalt des  $\text{CoCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  wenigstens eine, und zwar gerade die gesicherte, der genannten Gastsubstanzen darzustellen. Ihre damals begonnene Untersuchung wurde an besser kristallisiertem Material nunmehr weitergeführt. Sie erwies sich trotz der abweichenden Symmetrie kristallographisch, optisch und strukturell dem  $\text{CuCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  sehr verwandt. Zu Vergleichszwecken wurden ferner die bereits bekannten Salze  $\text{CuCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  und  $\text{CuCl}_2 \cdot 2\text{NH}_4\text{Cl} \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  optisch untersucht.

2. Eine Gegenüberstellung der Strukturen von  $\text{CoCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ ,  $\text{CuCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  und  $\text{CuCl}_2 \cdot 2\text{NH}_4\text{Cl} \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  ergab sehr nahe strukturelle Analogien zwischen allen drei Gittern. Eine vergleichende Betrachtung von Strukturen, Brechungszahlen und Pleochroismus dieser Kristallarten führte ferner zu bemerkenswerten, wechselseitigen Beziehungen.

3. Eine Gegenüberstellung der genannten drei Schwermetallgitter mit dem  $\text{NH}_4\text{Cl}$ -Gitter zeigte, daß erstere auch zu diesem ausgezeichnete Analogien aufweisen. Und zwar sind die Beziehungen des Salmiakgitters zu den Einfachsalzen, wie zu den Doppelsalzen, in geometrischer Hinsicht durchaus gleich gut. Bei diesen Gitteranalogien handelt es sich nun keineswegs nur um eine oder einzelne analoge Netzebenen, sondern die Gitterbeziehungen sind durchaus räumlicher Natur, wenngleich nicht im Sinne eines echten, homogenen Raumgitters. Gemäß dieser, wenngleich ungewöhnlichen, räumlichen Analogie ließ sich eine ganze Anzahl von gut passenden Netzebenenpaaren nachweisen. Es konnten daher zunächst nur mögliche Verwachsungsgesetze festgelegt werden, wobei stets zwischen Einfachsalz- bzw. Doppelsalzeinlagerung prinzipiell zu unterscheiden war. Die Auswahl des wahren Verwachsungsgesetzes war rein strukturell, also etwa auf Grund der Güte der Übereinstimmung, nicht möglich.

4. Zur weiteren Entscheidung wurden daher die Mischsysteme selber herangezogen und insbesondere ihre optischen Eigenschaften ausgenutzt. Auf diesem Wege gelang es, die wechselseitige Orientierung von Wirt und Gast, und damit das tatsächlich vorliegende Verwachsungsgesetz für den Fall der Einfachsalzeinlagerung eindeutig festzulegen. Und zwar konnten in beiden Gittern ( $NH_4Cl$  und  $CoCl_2 \cdot 2H_2O$ ) drei nicht komplanare Perioden aufgezeigt werden, die nach Länge und Größe der zwischen ihnen liegenden Winkel einander ausgezeichnet entsprechen und die eine pseudokubisch-monokline bzw. eine pseudotriklin-kubische Zelle bestimmten. Diese Zellen lagen so im Raume, daß alle drei Achsen der Achsenkreuze von Wirt- und Gastgitter recht schief zueinander verliefen. Da das entsprechende Doppelsalz bisher jedoch nicht dargestellt werden konnte, so war die Gegenprobe nicht möglich. Unter Heranziehung weiterer Eigenschaften der anomalen Mischsysteme, wie Haltbarkeit, Löslichkeit, Kohäsionseigenschaften, Bildungsbedingungen und Pulverdiagramme gelang es dennoch, zwischen den beiden prinzipiell verschiedenen Möglichkeiten der Einfachsalzeinlagerung bzw. der Doppelsalzeinlagerung zugunsten der Einfachsalzeinlagerung zu entscheiden.

5. Nach Diskussion der wirkenden Kräfte wurde der Mechanismus der Mischkristallbildung besprochen:

- a) für den Fall der Doppelsalzeinlagerung;
- b) für den Fall der Einfachsalzeinlagerung.

Hierbei wurde gezeigt, daß die Doppelsalzeinlagerung bindungsmäßig nichts Neues bietet (Wirt und Gast weisen Ionenbindung auf; die Verwachsungskräfte sind also auch Ionenkräfte), während die Einfachsalzeinlagerung auch energetisch durchaus neuartige und ungewöhnliche Verhältnisse bot (Verwachsung zwischen echtem Molekülgitter und echtem Ionengitter). Die Verwachsungsbedingenden Kräfte sind aber weder van der Waalssche, noch Ionenkräfte, sondern jene Kräfte, die auch den einzelnen Komplex im Sinne des Chemikers bauen (Übergang von van der Waalsscher Kraft zu Atombindung). Man versteht den eigenartigen Mechanismus der vorliegenden Mischkristalle wohl am besten als besonderen Typ einer Abfangreaktion, wobei die treibende Abfangkraft darin zu suchen wäre, daß die komplexbildenden Kräfte auch unterhalb der Stabilitätsgrenze der aus Wirt und Gast sonst möglichen Doppelsalze bereits größer sind als die gitterbauenden Kräfte zwischen den Bausteinen der eigenen Art. Kommt zu diesen energetischen Bedingungen noch eine so ausgezeichnete, quasi-drei-dimensionale Gitteranalogie zwischen Wirt und Gast, d. h. zwischen



den Komponenten des Komplexsalzes, wie im vorliegenden Fall, so wird der Einbau der Gastkomponente, also der einen Komplexsalzkomponente, als ungewöhnliche Betätigung der Komplexkräfte gut verständlich. Damit ist zugleich ein klarer Weg gegeben für die systematische Suche nach weiteren anomalen Mischsystemen.

6. Es wurde auf die außerordentliche Ähnlichkeit aller Eigenschaften und Erscheinungen der gemischt organisch-anorganischen Mischsysteme vom Typ Steinsalz—Murexid usw. hingewiesen und die Ansicht vertreten, daß wir es bei diesen Systemen mit ganz analogen, geometrisch-energetischen Verwandtschaftsbeziehungen zu tun haben wie beim Eisensalmiak.

Der Gesellschaft der Freunde der Bergakademie und der Deutschen Forschungsgemeinschaft danke ich für die Beschaffung der benutzten Röntgenapparatur.

#### Schrifttum.

- 1a. Lehmann, O., Z. Kristallogr. 1 (1877) 489.
- 1b. Lehmann, O., Z. Kristallogr. 8 (1883) 439.
- 1c. Lehmann, O., Molekularphysik I, Leipzig 1888.
2. Johnsen, A., Neues Jb. Mineral., Geol., Palaeont. 1903, II, 93.
3. Neuhaus, A., Chem. d. Erde V (1930) 554.
4. Gruner, E., u. Sieg, H., Z. Anorg. u. allg. Chem. 229 (1936) 175.
5. Spangenberg, K., u. A. Neuhaus, Chem. d. Erde V (1930) 437.
6. Hinrichsen, F. W., u. Sachsels, E., Z. physik. Chem. 50 (1905) 84.
7. Groth, Chem. Kristallogr. I, S. 238.
8. Harker, D., Z. Kristallogr. 98 (1936) 136.
9. Boeke, H. E., Neues Jb. 1911, I, 58.
10. Wyruboff, Bull. Soc. franç. Mineral. 10 (1887) 125; dgl. Z. Kristallogr. 14 (1888) 618 bzw. Groth, Chem. Kristallogr. I, 355.
11. Mac Gillavry, C. H., u. Bijvoet, J. M., Z. Kristallogr. 94 (1936) 231.
12. Chrobak, L., Z. Kristallogr. 88 (1934) 35.
13. Hendricks u. Dickinson, R. G., J. Amer. chem. Soc. 49 (1927) 2149; s. a. Strukturbericht v. Ewald u. Herrmann, S. 367 u. 425.
14. Pauling, L., u. Huggins, M. L., Z. Kristallogr. 87 (1934) 205.
15. Neuhaus, A., Chem. d. Erde V (1930) 529.
16. Goldschmidt, V. M., Geochem. Verteilungssätze VII, Oslo 1927.
17. Mehmel, M., u. Nespital, W., Z. Kristallogr. 88 (1934) 345.
18. Seifert, H., Fortschr. Mineral. 19 (1935) 103 u. 20 (1936) 324.
19. Kåding, H., Z. physiol. Chem. 162 (1932) 174.
20. Seifert, H., Mineral. petrogr. Mitt. 45 (1934) 191.
21. Royer, L., Bull. Soc. franç. Mineral. 51 (1928) 7.

Freiberg/Sa., 7. April 1937.

Eingegangen 12. April 1937.

# The Crystal Structure of "Beta Alumina"

## $Na_2O \cdot 11Al_2O_3$

By C. A. Beevers, Physical Laboratories, University of Manchester  
and M. A. S. Ross, Department of Natural Philosophy, University  
of Edinburgh.

### 1. Introduction.

Alumina  $Al_2O_3$  has been thought to possess a hexagonal form which has become known as "Beta Alumina". It has been shown recently, however, by chemical analysis<sup>1)</sup> and from X-ray measurement of the unit cell and the density<sup>2)</sup>, that the true formula for "beta alumina" is  $Na_2O \cdot 11 Al_2O_3$ .

Bragg, Gottfried and West<sup>3)</sup> have attempted the X-ray analysis of this crystal on the assumption of a formula  $\frac{1}{2}Na_2O \cdot 11 \frac{1}{2} Al_2O_3$ , agreeing with the best chemical analysis then available. They were not able to devise a structure which was completely satisfactory, but were led to suggest an ideal structure with a composition  $Na_2O \cdot 11 Al_2O_3$  to which "beta alumina" might tend. Since such a structure is now satisfactory from chemical analysis and from the density, a test can be made of its fit with X-ray intensities. This paper deals with the carrying out of such a test on  $Na_2O \cdot 11 Al_2O_3$  itself, and on the isomorphous  $K_2O \cdot 11 Al_2O_3$  which has been prepared by the Norton Company.

The unit cells of  $Na_2O \cdot 11 Al_2O_3$  and  $K_2O \cdot 11 Al_2O_3$  are hexagonal with  $a_0 = 5.584$ ,  $c_0 = 22.45 \text{ \AA}$ , and  $a_0 = 5.584$ ,  $c_0 = 22.67 \text{ \AA}$ , respectively. The space group is  $C6/mmc (D_{6h}^4)$ . The only point which is in doubt in the ideal structure suggested by Bragg, Gottfried and West is the position of the  $Na$  (or  $K$ ) atoms in the mirror planes. If the origin is taken at one of the centres of symmetry the  $Na$  may be at either  $(00\frac{1}{2})$  or  $(\frac{2}{3}\frac{1}{3}\frac{1}{2})$ . The present work suggests that the  $Na$  is actually upon the second of these two positions, so that the parameters of the structure become:

	$x$	$y$	$z$			$x$	$y$	$z$	
2 $Na$ on	$\frac{2}{3}$	$\frac{1}{3}$	$\frac{1}{2}$	(d)	12 $O_A$ on	$\frac{1}{2}$	$\frac{1}{2}$	.050	(k)
2 $Al_A$ on	0	0	0	(a)	4 $O_B$ on	$\frac{2}{3}$	$\frac{1}{3}$	.050	(f)
4 $Al_B$ on	$\frac{1}{2}$	$\frac{2}{3}$	.022	(f)	4 $O_C$ on	0	0	.144	(e)
12 $Al_C$ on	$\frac{1}{2}$	$\frac{1}{3}$	.106	(k)	12 $O_D$ on	$\frac{1}{2}$	$\frac{1}{2}$	.144	(k)
4 $Al_D$ on	$\frac{1}{2}$	$\frac{2}{3}$	.178	(f)	2 $O_E$ on	$\frac{1}{2}$	$\frac{2}{3}$	$\frac{1}{2}$	(c)

1) Ridgway, Klein and O'Leary, Transactions of the Electrochemical Society, Vol. LXX, p. 71, 1936.

2) Beevers and Brohult, Z. Kristallogr. 95 (1936) 472.

3) Bragg, W. L., Gottfried, C. and West, J., Z. Kristallogr. 77 (1931) 255.

The last column in this table gives the designations of the sets of positions from Wyckoff, "Theory of Space Groups". The structure defined by these parameters is described in Section 4 of this paper.

## 2. Intensity Data.

Bragg, Gottfried and West give data which can be put into three sets, and are based on spectrometer observations, an extinction correction being applied. These sets are

1. the  $(000l)$  intensities, and some planes like  $(22\bar{4}l)$  with  $l$  even; which have similar intensities;
2. planes  $(hk,0)$  of the  $c$ -axis zone.
3. a few intensities  $(h0\bar{h}l)$ .

These intensities are from  $\text{Na}_2\text{O} \cdot 11 \text{Al}_2\text{O}_3$  and are probably quite as good as can be got from the thin cleavage plates which are the only experimental material available.

Further intensity results of a rather lower order of accuracy have been obtained by us from oscillation photographs. The main object of this work was to obtain a sufficiently complete set of intensities of the  $(h0\bar{h}l)$  type to make a double Fourier synthesis on the  $a-c$  plane practicable. The radiation used was  $\text{Cu } K\alpha$  and the specimens were small chips of crystals of  $\text{Na}_2\text{O} \cdot 11 \text{Al}_2\text{O}_3$  and  $\text{K}_2\text{O} \cdot 11 \text{Al}_2\text{O}_3$ , long in a direction parallel to one of the  $a$ -axes (the axis of rotation) and having cross-sections of  $0.4 \times 0.15$  and  $0.6 \times 0.5$  mm. respectively. Thirty-degree oscillations were employed and four photographs for each crystal were sufficient to give all the intensities with the exception of a few which could not be resolved. The equatorial layer lines were photometered after analysis and an attempt made to apply corrections for absorption in the specimens.

The corrected intensities were divided by  $\Theta = \frac{1 + \cos^2 2\theta}{\sin 2\theta}$  and the square roots found. These were multiplied by a suitable constant to make them comparable with the calculated  $F$ 's. The Fourier synthesis performed with these values led to the structure given in Section 1.

## 3. Comparison of Observed and Calculated Intensities.

The intensities are calculated from the structure of Section 1, using the  $f$ -curves of James and Brindley. No heat motion correction is made, so that we may expect the observed  $F$  values to fall below the calculated ones, especially at the larger values of  $\sin \theta/\lambda$ . The general structure-factor for  $C6/mmc$  is given in the "Internationale Tabellen" Vol. I, p. 303.



Since there are no atoms on the 24-fold set of equivalent positions (i. e., all the atoms are on the mirror planes parallel to the  $c$ -axis) this structure factor reduces to

$$4 \cos (lz + \frac{1}{2}l) \{ \cos [(h-k)x - \frac{1}{2}l] + \cos [(h+2k)x - \frac{1}{2}l] \\ + \cos [(2h+k)x + \frac{1}{2}l] \}.$$

For the  $(0k\bar{k}l)$  intensities this reduces still further to

$$4 \cos lz \{ 2 \cos kx + \cos 2kx \} \text{ for } l \text{ even, and}$$

$$4 \sin lz \{ 2 \sin kx + \sin 2kx \} \text{ for } l \text{ odd.}$$

The agreement for the intensities of Set 1 is shown in Table I. This agreement is improved if the  $f$ -curve for oxygen is made to approach zero more rapidly than the James and Brindley curve, in accordance with the curve suggested by Bragg and West<sup>1</sup>).

Table I. Planes of Set 1.

(000 $l$ )				(22 $\bar{4}$ $l$ )			(44 $\bar{8}$ $l$ )			(66 $\bar{6}$ $l$ )		
$l$	$\sin \theta/\lambda$	$F_{\text{cal}}$	$F_{\text{obs}}$	$\sin \theta/\lambda$	$F_{\text{cal}}$	$F_{\text{obs}}$	$\sin \theta/\lambda$	$F_{\text{cal}}$	$F_{\text{obs}}$	$\sin \theta/\lambda$	$F_{\text{cal}}$	$F_{\text{obs}}$
2	.044	110	big	.362	54	54	.721	28	27	.625	32	31
4	.089	108	118	.370	53	58	.728	28	30	.630	32	36
6	.133	14	12	.385	1	16	.731	2	11	.638	1	10
8	.178	69	60	.401	51	31	.740	26	15	.650	31	16
10	.222	80	82	.424	1	3.5	.752	8	3.5	.662	2	—
12	.266	16	9	.448	2	10	.769	4	5.8	.680	3	4.6
14	.311	95	93	.476	78	60	.786	40	23	.700	48	29
16	.355	7	—	.507	5	9	.802	2	9	.718	2	10
18	.399	51	48	.538	38	37	.824	22	17	.741	25	27
20	.448	112	62	.573	79	38	.848	56	26	.767	62	30
22	.488	3	8	.608	9	—	.870	10	—	.793	11	—
24	.532	78	51	.644	87	37	.900	46	26	.823	53	35
26	.576	27	24									
28	.621	63	52									
30	.665	31	15									
32	.710	58	32									
34	.754	14	—									

As shown by Bragg, Gottfried and West, the planes of the  $c$ -axis zone (Set 2) can be divided into four types, referred to by them as (a) (b), (c), and (d), the structure-factor being constant for any type, and the variation in  $F$  within a group being due to the variation in the  $f$ -values.

1) Z. Kristallogr. 69 (1928) 139.

The agreement between calculated and observed values is best shown graphically by plotting  $F$  against  $\sin \theta/\lambda$ .<sup>1)</sup>

Figure 4 shows that the agreement is very good, the observed  $F$  drops steadily below the calculated  $F$  owing to heat motion. The appearance of the graph is a definite improvement on a similar plot using the structure  $B'$  of Bragg, Gottfried and West.

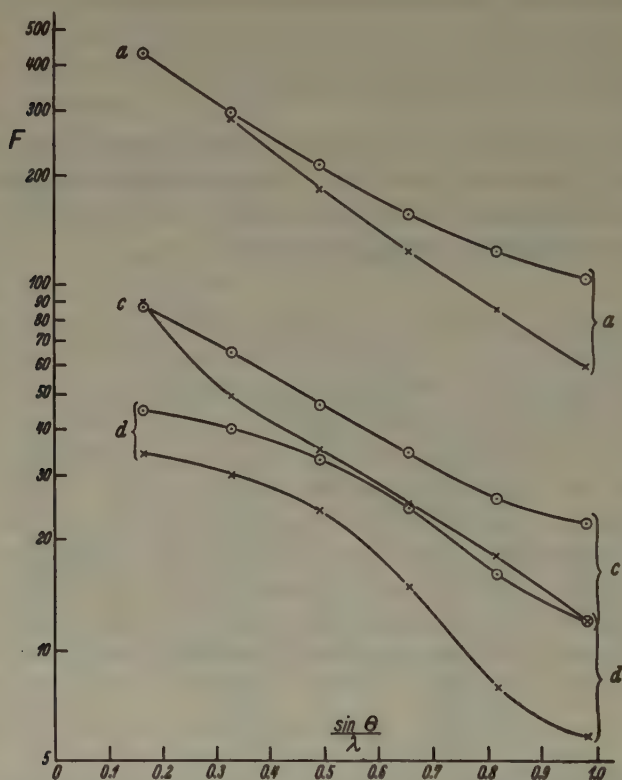


Fig. 4. The circles indicate calculated values, and the crosses observed values, of the  $F$ 's of the planes of the  $c$ -axis zone (Set 2). The planes are divided into four types, each type giving a smooth curve. (Type (b) reflections are too small to be shown).

The intensities  $(h0hl)^2$  also agree very well indeed with the space group structure. The agreement is shown in Table II.

Finally the agreement of all the  $(h0\bar{h}l)$  intensities from the oscillation photographs is recorded in Table III, for  $Na_2O \cdot 11 Al_2O_3$  and  $K_2O \cdot 11 Al_2O_3$ .

1) Bragg, Gottfried and West, l. c., Table V, p. 272.

2) Bragg, Gottfried and West, l. c., Table VI, p. 272.

Table II. Planes of Set 3.

$h\ l$	1 1	1 2	1 3	2 2	2 4	2 6	3 6	4 4	4 8
$\sin \theta/\lambda$	.106	.113	.124	.212	.225	.248	.340	.424	.452
$F_{\text{cal}}$	11	35	21	40	41	95	60	15	29
$F_{\text{obs}}$	8	33	24	40	39	97	60	—	25

These intensities are definitely better with the  $\text{Na}$  and  $\text{K}$  atoms in the position  $(\frac{2}{3}\frac{1}{3}\frac{1}{2})$  rather than in the other two-fold positions on the mirror-plane. The good general agreement of such a large number of planes as in Table III establishes the correctness of the structure. It was hoped from the observed  $F$ 's contained in Table III to improve the parameters by the method of double Fourier synthesis parallel to an  $a$ -axis. Syntheses were carried out on both  $\text{Na}_2\text{O} \cdot 11\text{Al}_2\text{O}_3$  and  $\text{K}_2\text{O} \cdot 11\text{Al}_2\text{O}_3$  but no appreciable change of the parameters was suggested by them.

Table III. ( $h0\bar{h}l$ ) Intensities from Rotation Photographs.

Plane $h\ l$	$\text{Na}_2\text{O} \cdot 11\text{Al}_2\text{O}_3$		$\text{K}_2\text{O} \cdot 11\text{Al}_2\text{O}_3$		Plane $h\ l$	$\text{Na}_2\text{O} \cdot 11\text{Al}_2\text{O}_3$		$\text{K}_2\text{O} \cdot 11\text{Al}_2\text{O}_3$	
	Cal.	Obs.	Cal.	Obs.		Cal.	Obs.	Cal.	Obs.
0 2	110	54	97	47	1 15	18	16	25	29
0 4	106	60	99	77	1 16	1	15	3	0
0 6	14	18	4	26	1 17	38	24	31	22
0 8	69	51	87	73	1 18	37	26	41	39
0 10	60	70	61	88	1 19	26	15	33	35
0 12	16	0	10	0	1 20	35	37	32	45
0 14	95	89	103	105	1 21	38	53	45	61
0 16	7	7	10	0	1 22	13	18	17	31
0 18	51	53	39	55	1 23	6	13	12	11
0 20	112	75	112	110	1 24	6	11		
0 22	3	12	3	0	2 0	42	48	47	55
0 24	78	55	68	50	2 1	61	53	52	65
1 0	17	8	23	12	2 2	40	38	36	47
1 1	11	9	0	20	2 3	38	18	46	40
1 2	35	24	42	41	2 4	41	37	46	45
1 3	21	24	10	0	2 5	87	62	95	68
1 4	26	14	32	0	2 6	95	73	100	72
1 5	2	7	8	0	2 7	79	63	71	57
1 6	10	22	4	0	2 8	51	49	47	42
1 7	94	60	104	67	2 9	35	17	42	26
1 8	22	29	17	22	2 10	47	45	43	34
1 9	15	28	6	19	2 11	104	78	111	64
1 10	38	32	43	33	2 12	18	29	14	0
1 11	1	0	9	0	2 13	127	100	110	89
1 12	6	10	10	23	2 14	135	90	139	100
1 13	27	35	20	36	2 15	11	0	18	0
1 14	30	26	33	35	2 16	5	0	10	0



Table III (Cont.)

Plane $h\ l$	$Na_2O \cdot 11 Al_2O_3$		$K_2O \cdot 11 Al_2O_3$		Plane $h\ l$	$Na_2O \cdot 11 Al_2O_3$		$K_2O \cdot 11 Al_2O_3$	
	Cal.	Obs.	Cal.	Obs.		Cal.	Obs.	Cal.	Obs.
2 17	18	20	25	36	4 0	36	27	40	30
2 18	51	45	48	54	4 1	48	51	42	61
2 19	43	30	49	42	4 2	22	26	18	23
2 20	9	21	5	15	4 3	39	31	45	50
2 21	29	20	23	20	4 4	15	0	18	13
2 22	35	27	38	42	4 5	54	44	60	55
2 23	9	12	16	0	4 6	58	51	62	60
3 0	66	47	74	80	4 7	50	45	43	41
3 1	0	0	0	0	4 8	29	32	26	28
3 2	2	15	10	0	4 9	24	16	30	21
3 3	0	11	0	0	4 10	33	41	29	30
3 4	79	54	86	87	4 11	76	71	83	69
3 5	0	13	0	0	4 12	13	22	9	10
3 6	60	57	53	57	4 13	92	83	86	100
3 7	0	0	0	0	4 14	98	79	102	88
3 8	4	0	11	0	4 15	6	5	12	0
3 9	0	0	0	0	4 16	3	4	6	0
3 10	17	14	24	34	5 0	518	567	108	73
3 11	0	0	0	0	5 1				
3 12	47	37	54	38	5 2				
3 13	0	7	0	0	5 3	10	9	4	0
3 14	12	5	19	9	5 4	11	12	15	15
3 15	0	10	0	0	5 5	0	8	6	0
3 16	32	17	39	36	5 6	7	12	3	0
3 17	0	7	0	8	5 7	51	50	58	49
3 18	29	20	36	30	5 8	15	29	11	21
3 19	0	0	0	0	5 9	8	22	1	13
3 20	31	41	24	28					

#### 4. Description of the Structure.

The structure has been described briefly by Bragg, Gottfried and West<sup>1)</sup>. It consists of blocks of cubic close-packed oxygen atoms of the thickness of four close-packed layers, adjacent blocks being held together by a layer of oxygen and alkali atoms which is not close-packed. The oxygens of the blocks are held together by aluminium atoms which have positions identical with the *Al* and *Mg* atoms in the structure of spinel,  $MgAl_2O_4$ . Figure 2 is a perspective drawing of the portion of the structure between the mirror planes (which are the top and bottom faces of the half of the unit cell shown).

1) Z. Kristallogr. 77 (1931) 271.

The distance from the alkali atom in the position  $(\frac{2}{3}\frac{1}{3}\frac{1}{4})$  to the (six) oxygens of the adjacent blocks is 2.89 Å, both for *Na* and *K* "beta". This distance is quite satisfactory for the *K* atom but is considerably too large for the *Na* atom. In consequence of this it was thought very probable that the *Na* atom might be at the other position available for it, viz.  $(00\frac{1}{4})$  instead of  $(\frac{2}{3}\frac{1}{3}\frac{1}{4})$ , although it would there be in contact with only two oxygens. The position  $(00\frac{1}{4})$  would also give a better distribution of atoms

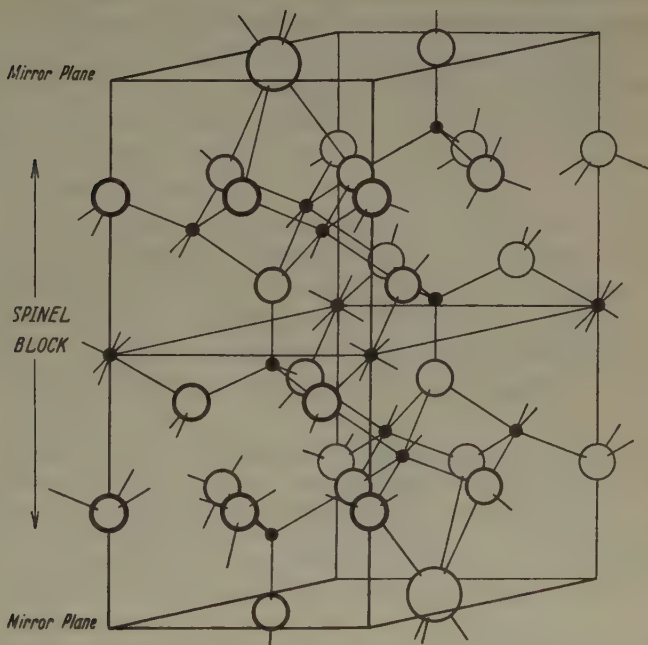


Fig. 2.

A perspective drawing of half of the unit cell. The large circles represent *Na* or *K*, the small ones oxygen, and the black dots aluminium atoms.

around the oxygens  $O_E$  (as has been pointed out by Westgren in a private communication), and a better "bond structure". However the intensity fit was distinctly better with *Na* on the  $(\frac{2}{3}\frac{1}{3}\frac{1}{4})$  position, which was therefore taken to be the most probable. Fourier syntheses were carried out to see if the oxygens were closer round the alkali in the case of the *Na* "beta", but no appreciable parameter changes were indicated.

The distances from the *Al* atoms to oxygens in contact with them are 1.64; 1.64; 1.73; and 1.78 Å, for four co-ordinated aluminiums, and 1.84; 1.97; 2.05 Å for six co-ordinated aluminiums.

### 5. Acknowledgements.

Our best thanks are due to Professor Bragg for suggesting this work, and for his continued interest in it. Miss Ross desires to record her gratitude to him for granting her the privilege of working in the Physical Laboratories of the University of Manchester.

Received 28th April 1937.

---



# Zum Problem der Sphärokristalle.

Von E. v. Lengyel, Szeged (Ungarn).

Mit 15 Mikrophotographien und 6 Textfiguren.

Gegenstand der Beobachtungen waren im Laboratorium hergestellte Sphärokristalle verschiedener Verbindungen (Karbonate, Sulfate usw.). Es gibt Verbindungen, welche eine Neigung zur Bildung von Sphärokristallen aufweisen. Diese Neigung kann durch besondere physikalische Umstände (Erwärmung, rasche Eindunstung) gesteigert werden. Die erzielten Daten zeigen, daß bei der Entstehung von Sphärokristallen die höhere Temperatur und der Wasserverlust (Dehydratisierung) eine wichtige Rolle spielen. Die Sphärokristalle lassen sich auf Grund ihrer Struktur in mehrere Typen einteilen.

1. Die Sphärokristalle sind radial strahlige oder konzentrisch kugelige Kristallaggregate, deren Kristallindividuen anisotrop sind. Die Sphärolithe sind gleichfalls kugelige Gebilde; ihr Material ist jedoch amorph und weist nur infolge gewisser innerer Spannungen in einzelnen Fällen Anisotropie und eine eigenartige, individuell ausgeprägte Struktur auf. Nicht kugelige, sondern flache, scheibenförmige Sphärokristalle sind die Sphärite.

Die ersten Beschreibungen sphärischer Aggregate knüpfen sich an die Namen von Brewster (1845), Stelzner, Vogelsang, Zirkel, Gümbel, Loretz und Zepharovich<sup>1</sup>). Die optischen Eigenschaften aus optisch einachsigen Mineralien aufgebauter Sphärokristalle wurden durch Websky, Fouqué, Bertrand, Mallard<sup>2</sup>) und Niggli<sup>3</sup>) gedeutet. Die Erklärungen dieser Autoren sind theoretischer Natur. Arbeiten über experimentelle Untersuchungen standen mir nicht zur Verfügung.

2. Meine vorliegende Abhandlung bringt Beobachtungen über die Entstehungsverhältnisse von sphärischen Aggregaten, welche mit einfachen Hilfsmitteln im Laboratorium hergestellt werden können.

Bei der Untersuchung ungarischer Jaspise<sup>4</sup>) stellte ich fest, daß die kleineren bis größeren Hohlräume der überwiegend aus isotropem Opal bestehenden Jaspise durch sphärokristallinische Chalzedonvarietäten (eigentlicher Chalzedon, Lutezit, Quarzin) ausgefüllt sind, deren Aus-

1) Rosenbusch-Wülfing, Mikr. physiogr. d. petr. wicht. Mineralien. Stuttgart 1904, S. 397.

2) Ibidem.

3) Niggli, P., Lehrbuch d. Mineralogie II. Berlin 1926. S. 407.

4) Lengyel, E. v., Jaspisvarietäten vom Tokaj-Hegyalja Gebirge. Földt. Közl. (Geol. Mitteil.), LXVI, H. 4—6. Budapest 1936.

gangsmaterial Opal war, welcher aus heißen thermalen Lösungen beim Abkühlen als Kieselsäureregel ausgeschieden wurde. Es lag die Annahme auf der Hand, daß die  $\text{SiO}_2$ -Minerale<sup>1)</sup>, welche mehr oder weniger wasser-(opal-) frei sind, ursprünglich aus einer wässerigen Kieselsäurelösung gebildet wurden und bei höherer Temperatur unter Einbüßung ihres  $\text{H}_2\text{O}$ -Gehaltes zu strahlig faserigen Aggregaten umkristallisierten. Dehydratisierung und Umkristallisation gingen stufenweise vor sich, wobei nacheinander die verschiedenen Chalzedonvarietäten entstanden.

Nach einer eingehenden Durchsicht der im Mineralreich bekannten Sphärokristalle wählte ich verschiedene, in Wasser lösliche Verbindungen aus, die ich zunächst bei Zimmertemperatur, dann bei 80—110° durch Erwärmen auf Glasplatten zum Umkristallisieren brachte. Dies erfolgte, sobald die Konzentration der zur Kristallisation fähigen Moleküle den Sättigungsgrad der Lösung überschreitet. Bei Zimmertemperatur bildeten sich aus den untersuchten Lösungen mit verschiedener Geschwindigkeit wachsende, selbständige Kristallindividuen oder regellose Gruppen. Die Kristallisation setzte am Rand der Lösungstropfen ein, wo die Verdunstung am raschesten erfolgte und die Sättigung am raschesten eintrat. Hier drängten sich die Kristalle zu regellosen Haufen zusammen und umgaben die Lösung in Gestalt einer zusammenhängenden Kruste. Im Inneren der Lösungstropfen entstanden spärlicher zerstreute, schön ausgebildete Individuen. War das Tempo der Kristallisation rasch, so bildeten sich auch Kristallskelette. Die in dieser Weise entstandenen Kristalle besaßen — je nach der Natur des gelösten Materials — einen größeren oder kleineren Gehalt an Kristallwasser.

Durch die Änderung der physikalischen Verhältnisse läßt sich das Tempo und der Verlauf der Kristallisation wesentlich beeinflussen.

3. Durch Erwärmen beschleunigte Eindunstung ergab bei mehreren der 21 untersuchten Lösungen schöne Sphärokristalle. Bei den Kristallen der meisten Lösungen machte sich eine Tendenz zur Bildung gedrungener Körner, flächenreicherer Formen an Stelle gestreckter Prismen bemerkbar; typische Sphärokristalle aber entstanden aus der wässerigen (im Falle des  $\text{CaCO}_3$  mit verdünnter Salzsäure hergestellten) Lösung der nachstehend angeführten Verbindungen:

$\text{NaHCO}_3$  (Natriumhydrokarbonat), monoklin,  
 $\text{CaCO}_3$  (Kalziumkarbonat), hexagonal rhomboedrisch,  
 $\text{MnSO}_4 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$  (Manganosulfat), monoklin,

---

1) Lengyel, E. v., *SiO<sub>2</sub>-Minerale in den Jaspisen von Tokaj-Hegyalja*. Földt. Közl. (Geol. Mitteil.), LXVI, H. 10—12. Budapest 1936.

$Na_2S_2O_3 \cdot 5H_2O$  (Natriumthiosulfat), monoklin,

$K_2Cr_2O_7$  (Kaliumbichromat), triklin,

$Na_2C_2O_4$  (Natriumoxalat), triklin (?).

Es bildeten sich keine Sphärokristalle aus den Lösungen der folgenden untersuchten Verbindungen:  $NH_4Cl$ ,  $KCl$ ,  $KJ$ ,  $K_2CO_3$ ,  $KClO_3$ ,  $KNO_3$ ,  $Co(NO_3)_2 \cdot 6H_2O$ ,  $KMnO_4$ ,  $K_2CrO_4$ ,  $NaBrO_3$ ,  $FeSO_4 \cdot 7H_2O$ ,  $Na_2B_4O_7 \cdot 10H_2O$ ,  $K_4Fe(CN)_6 \cdot 3H_2O$ ,  $K_3Fe(CN)_6$  und  $Cu(CH_3COO)_2$ .

Wie bekannt, kommen von den gesteinsbildenden Mineralien die zur Gruppe der Oxyde und Oxysalze gehörenden häufig in sphärokristallinen Modifikationen vor. Von den bei hoher Temperatur auch in Wasser löslichen Oxyden sind besonders die verschiedenen Modifikationen  $SiO_2$ , von den Silikaten Feldspat, Prehnit, Tremolit, Axinit, Delessit, die Zeolithe usw., von den Karbonaten Calcit, Aragonit, Sphärosiderit, Dolomit, Rhodochrosit, Smithsonit, Witherit, Malachit usw., von den Sulfaten Baryt, Coelestin, Goslarit, Melanterit, Amaranthit usw. auch in der Natur in Gestalt sphärischer Aggregate anzutreffen. In Übereinstimmung mit den natürlichen Vorkommnissen kann festgestellt werden, daß von den in Wasser leicht löslichen Verbindungen ebenfalls aus den Lösungen der Karbonate, Sulfate und Chromate, von den organischen Verbindungen aus den Lösungen der Oxalate schöne Sphärokristalle gewonnen werden konnten.

4. Nachstehend wollen wir die Entstehung der Sphärokristalle der oben erwähnten Verbindungen verfolgen.

Aus der wässrigen Lösung der  $NaHCO_3$  scheiden sich bei Zimmertemperatur kleinere bis größere, monoklin prismatische Kristalle aus, die den Raum in ziemlich gleichmäßiger Verteilung einnehmen. An den Rändern erreichen die Individuen erheblich größere Dimensionen. Sie bilden stellenweise ein dichtes Geflecht, das dadurch zustande kommt, daß die einzelnen freistehenden, nadelförmigen Kristalle, wie sich u. d. M. beobachten läßt, durch eine gewisse Anziehungskraft einander gegenseitig genähert werden.

Beschleunigte Eindampfung der Lösung bei etwa  $80^\circ C$  bringt in einigen Sekunden schöne Sphärokristalle hervor, die u. d. M. vollkommene Analoga zu den aus den Jaspisen bekannten Mandelausfüllungen darstellen. Beim Erwärmen sondern sich am Rand des Lösungstropfens mehr oder weniger deutlich kleine, rundliche Buchten ab, an deren Peripherie die Kristallisation einsetzt. Da die der Sättigung entsprechende Konzentration an den Rändern am raschesten eintritt, bildet sich hier eine dichte Kristallkruste ohne die geringste Regelmäßigkeit in der An-



ordnung aus. Innerhalb der zusammenhängenden weißen Hülle tritt gewöhnlich eine  $\perp$  zur Oberfläche mehrfache Schichtwiederholung auf, welche an die Achate erinnert. Sphärokristalle gelangen im Inneren der abgesonderten Räume zur Ausbildung. Nach den Beobachtungen entstehen auf einmal mehrere Zentren der Kristallisation, die sich gleichzeitig zu Sphärokristallen entwickeln. Im zentralen Teil stoßen diese bald aneinander, weshalb sie polyedrische oder rundliche, den Zellen der Pflanzen ähnliche Formen annehmen. Ihre Grenzen sind im Querschnitt starre oder leicht gebogene Linien. Die an den peripherischen Teilen erscheinenden Sphärokristalle sind asymmetrisch, bündelartig. Die Fasern divergieren wie Strahlenbündel und sind in der Richtung gegen die Ränder gestreckt (s. Fig. 1).

Bei stärkerer Vergrößerung läßt sich beobachten, daß das Wachstum der Sphärokristalle von gewissen Zentren ausgehend in zentrifugaler Richtung mit annähernd gleicher Geschwindigkeit erfolgt. Das Wachstum geht jedoch nicht kontinuierlich, sondern rhythmisch pulsierend vor sich. Das Wachstum greift in einer kreisrunden Schicht von gewisser Dicke um sich, stockt für Augenblicke, um sich dann in annähernd gleicher Breite

fortzusetzen. Das wiederholt sich so lange, bis das Wachstum der benachbarten Sphärokristalle oder der Stoffmangel hindernd eingreifen. Im letzten Stadium der Kristallisation der randlichen Schicht wird bereits der materielle Zusammenhang zwischen den aufeinanderfolgenden Schich-

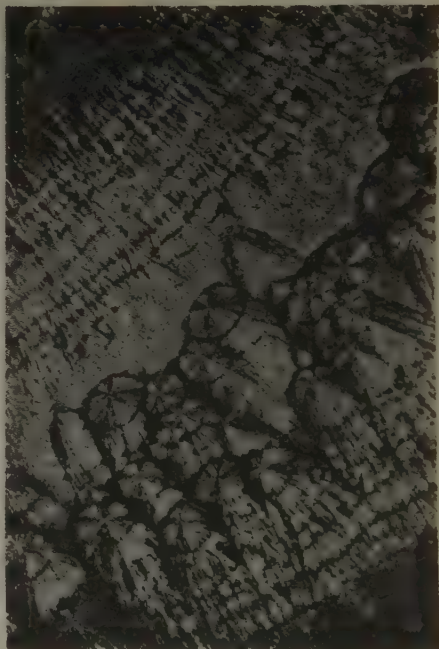


Fig. 1.

$\text{NaHCO}_3$ . Teil eines mehrfachen Sphärokristallringes. Bei Erwärmung auf  $80^\circ \text{C}$  bildeten sich im Umkreis des Wärmezentrums ringförmig angeordnete Sphärokristalle. Sobald die Wärmezufuhr eingestellt wurde, setzte sich das Wachstum in einer zusammenhängenden, faserigen Hülle fort. Die zentrifugale Divergenz der Fasern ist augenfällig. + Nic., 32mal.



ten des Sphärokristalls unterbrochen und es erscheinen infolge des Stoffmangels im Bild zwischen + Nic. dunkle, konzentrische Ringe (s. Fig. 2).

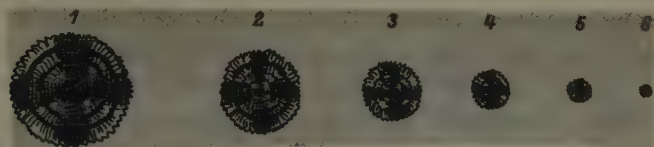


Fig. 2.

$\text{NaHCO}_3$ . Wachstumsstadien von Sphärokristallen. In der gesättigten Lösung treten winzige, sternförmige Sphärokristalle auf (6), die in den aufeinander folgenden Zeiteinheiten in konzentrischen Hüllen weiterwachsen (5, 4, 3, 2, 1).

Unterbricht man das Erwärmen während des Wachstums der Sphärokristalle plötzlich, so schreitet zwar das Wachstum bei identischer Orientierung fort, jedoch in bedeutend langsamerem Tempo. Die neu zur Ausscheidung gelangenden konzentrischen Hüllen werden von den bereits vorhandenen Sphärokristallen durch eine scharfe Grenze getrennt, welche dadurch zustande kommt, daß die alten Bildungen an Material reicher und somit dichter, die später entstandenen hingegen aus lockerer gefügten, verzweigten Fasern aufgebaut werden (s. Fig. 3).

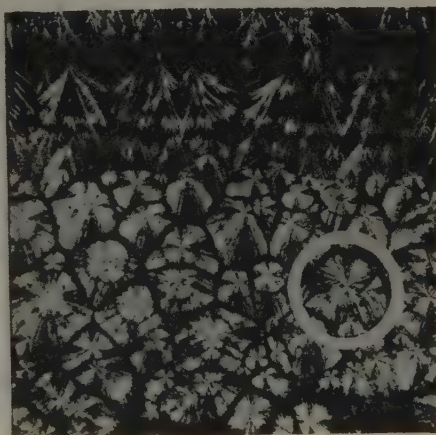


Fig. 3.  $\text{NaHCO}_3$ . Teil eines Sphärokristallringes. Man beobachtet, wie gegen die Peripherien divergierende Sphärokristallskelette entstehen, wenn die Lösung nicht genügend Material zur Bildung kompakter Sphärokristalle enthält. Im Zentrum sind die verschiedene Orientierungen bezeichnenden Fleckenpaare (umringelt) deutlich sichtbar. + Nic., 32mal.

Sobald die Lösung auf Zimmertemperatur abgekühlt ist, bilden sich keine Sphärokristalle mehr, sondern wieder nur kleine, verstreute, zugespitzte Prismen.

Die zentral angeordneten Sphärokristalle sind in den meisten Fällen von einer zusammenhängenden, mitunter mehrfachen faserigen Hülle umgeben, deren Fasern  $\perp$  zur Oberfläche stehen (ganz ähnlich wie in der Quarzhülle, welche die Chalzedongruppen umgibt). In Richtung

ihrer Längserstreckung sind die Fasern stets negativ. Das Achsenbild ist im allgemeinen verworren, die Öffnung der optischen Achsen wechselt zwischen  $20-30^\circ$ . Das Zentrum der Sphärokristalle zeigt eine Doppelbrechungsfarbe höherer Ordnung. Dies kann zwei Ursachen haben: Nach den theoretischen Erklärungen<sup>1)</sup> nimmt infolge der wachsenden Spannung die Dichte jeder einzelnen Faser gegen das Zentrum hin zu, anderseits erreichen die Sphärokristalle (wie dies auch zwischen || Nic. zu beobachten

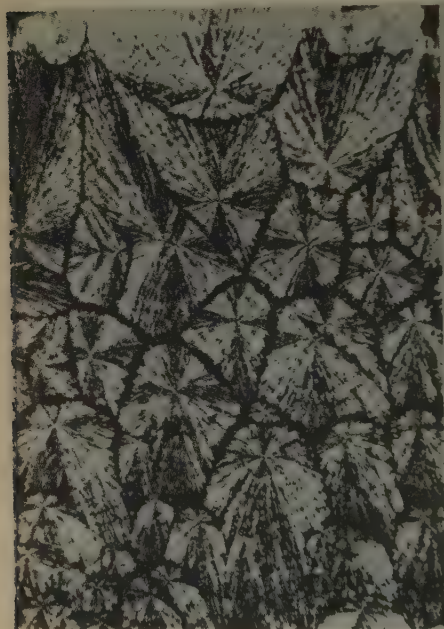


Fig. 4.

Fig. 4.  $\text{NaHCO}_3$ . Gruppe von Sphärokristallen über der Wärmequelle. Die gleichzeitig gebildeten Sphärokristalle stoßen in Grenzlinien aneinander, die an pflanzliche Zellen erinnern. Die zentralen sind isometrisch, die randlichen besitzen divergierende Faserbündel. Auch die konzentrisch schalige Struktur ist zu beobachten. + Nic., 50mal.

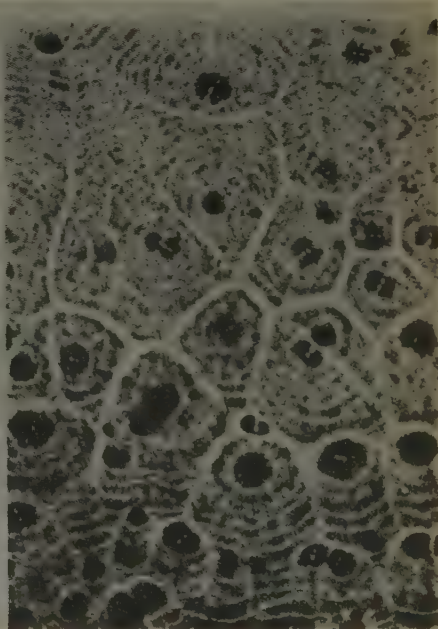


Fig. 5.

Fig. 5. Dasselbe Bild zwischen || Nic. Die zwischen den einzelnen Sphärokristallen wahrnehmbaren hellen Konturen bedeuten Mangel an Material. Der konzentrisch schalige Bau bezeichnet den abschnittswiseen Verlauf des Wachstums. In den zentralen dunklen Flecken erfolgte die Anhäufung des Materials ausgiebiger und die Dichte ist größer. || Nic., 50mal.

<sup>1)</sup> Rosenbusch-Wülfing, Mikr. Physiogr. d. petr. wicht. Mineralien. Stuttgart 1904, S. 398–399.

ist) infolge ihres räumlichen Wachstums im Zentrum eine größere Dicke. Im Endstadium des Auskristallisierens der Lösung entstehen mitunter keine dichten Sphärokristalle mehr, sondern nur 6–8 strahlige Sphärokristallskelette. An diesen läßt sich feststellen, daß sie in gewissen Richtungen stärker entwickelt, namentlich die verzweigten Fasern länger sind. Übrigens ist auch an den Sphärokristallen zu beobachten, daß sie nach einer bestimmten Richtung rascher wachsen. Hiermit hängt die in den Mikrophotographien deutlich sichtbare Erscheinung zusammen, daß im Zentrum der Sphärokristalle, einander gegenüberliegend, zwischen

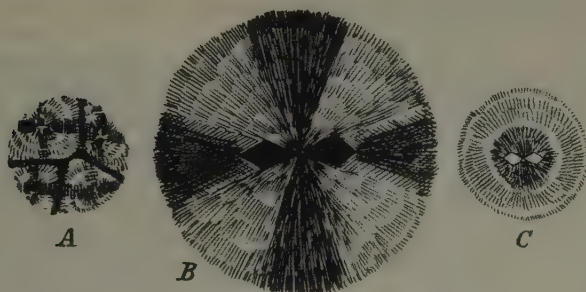


Fig. 6.  $\text{NaHCO}_3$ . Sphärokristalle mit dem im Zentrum auftretendem Fleckenpaar. A = Ebene der Fleckenpaare verschieden orientiert. B = vergrößerter Sphärokristall zwischen  $\perp$  Nic. C = zwischen  $\parallel$  Nic. sind die Flecken hell. |

$\parallel$  Nic. je zwei helle, zwischen  $\perp$  Nic. dunkle Flecke auftreten (s. Fig. 4 und 5).

In der zur Richtung der kräftigeren Kristallisation  $\perp$  en Ebene bleibt nämlich in symmetrischer Lage rechts und links vom Zentrum je eine trapezoidförmige Lücke zurück und die verzweigten Fasern vereinigen sich erst hinter diesen Hohlräumen zu einem einheitlichen Sphärokristalle (s. Fig. 6).

5. Mit einem ähnlichen Verfahren sind auch aus der Lösung des  $\text{CaCO}_3$  sehr schöne Sphärokristalle zu gewinnen. Als Lösungsmittel dient verdünnte  $\text{HCl}$ . Aus kalter Lösung entstehen anisotrope Kristalle mit starker Licht- und hoher Doppelbrechung. Es sind z. T. gedrungene sklenoedrische Formen, z. T. gestreckte Prismen, die sich hauptsächlich am Rand der Lösungsschicht anhäufen.

Beim Erwärmen bilden sich sphärische Aggregate. Es entstehen sogar auch dann Sphärokristalle, wenn man das hygroskopische Calciumhydroxyd — das sich in schlanke Prismen umkristallisierte — auf 60–80° C erwärmt. Die Kristalle schmelzen leicht, sie erleiden eine Dehydratisierung



und das entstehende, an Wasser bedeutend ärmere  $\text{CaO}$  wird sphäro-kristallinisch. Das Wachstum geht augenscheinlich von mehreren Zentren aus. Es bilden sich winzige, radial angeordnete Kristallnadelchen, die in zentrifugaler Richtung rapid wachsen und im Laufe des Wachstums sich immer mehr verzweigen. Diese kleineren bis größeren Sphärokristalle sind ungemein hygroskopisch, sie zerfließen an der Luft alsbald und nehmen durch Umkristallisieren wieder eine prismatische, parallelfaserige Struktur an (s. Fig. 7 und 8).

6. Ein ausgezeichnetes Beispiel für die Bildung von radialfaserigen und zugleich konzentrisch-schaligen Sphärokristallen liefert das  $\text{MnSO}_4$

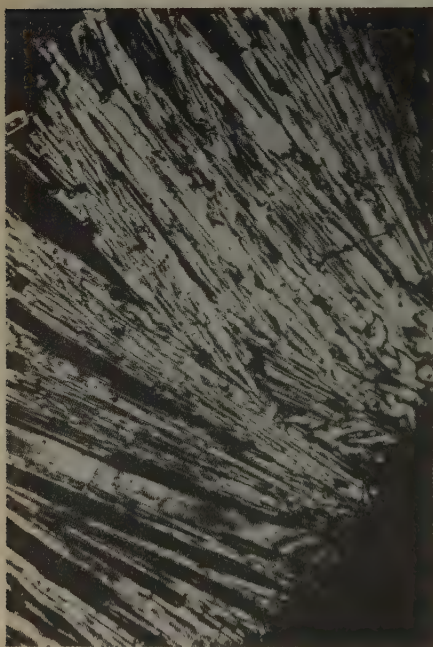


Fig. 7.

Fig. 7.  $\text{CaCO}_3$ . Stark hygroskopische, prismatische Kristalle bei Zimmertemperatur gebildet. + Nic., 42mal.



Fig. 8.

Fig. 8.  $\text{CaCO}_3$ . Durch Erwärmung bildeten sich aus den Prismenreihen mit außerordentlich raschem Wachstum fächerförmige sphärische Aggregate. + Nic., 56mal.

•  $4\text{H}_2\text{O}$ . Aus kalter Lösung bilden sich monokline Prismen, die sich am Rand des Lösungstropfens zu einer weißen Kruste vereinigen. Die Kristallisation setzt auch in diesem Fall an den Rändern ein, wo die gesättigte



Konzentration am ehesten eintritt. Auch die vom Rand abseits gebildeten Kristalle wandern den Rändern zu. Bei der Erwärmung der Lösung verläuft das Wachstum der Sphärokristalle nicht kontinuierlich, sondern pulsierend. Nach der Bildung einer kreisrunden Schicht von einer gewissen Dicke ( $20\text{--}45\mu$ ) stockt das Wachstum für einige Augenblicke, um sich dann in ungefähr derselben Breite wieder fortzusetzen. An der Grenze der beiden benachbarten Schichten bleibt ein scharfer, schmaler Streifen zurück, der dem Sphärokristall ein konzentrisch schaliges Gefüge verleiht. Diese Art und Weise des Wachstums ist besonders beim langsamen Verlauf der Kristallisation zu beobachten.

Verdunstung bei höherer Temperatur ( $80\text{--}100^\circ\text{C}$ ) läßt gleichzeitig sehr zahlreiche Zentren der Kristallisation und demzufolge einen Haufen kleiner Sphärokristalle entstehen (s. Fig. 9 und 10).

Diese Erscheinungsform erinnert an die Haufen des Chaledons. Bei niedrigerer Temperatur (etwa  $40\text{--}50^\circ\text{C}$ ) entstehen durch langsames Wachstum fächerförmige Sphärokristalle (s. Fig. 11).

Vom Zentrum der Sphärokristalle gehen in zentrifugaler Richtung dem Drahtskelett eines Schirmes ähnlich Hauptäste aus, die in raschem Wachstum vorwärtsdringen. Die zwischen ihnen gelegenen Kugelsektoren werden vom Material nachträglich in Gestalt eines quergestreiften Geflechtes ausgefüllt (Fig. 12).

7.  $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$  scheidet sich aus kalter Lösung in schlanken monoklinen Prismen und Nadelkristallen aus. Auf  $80\text{--}90^\circ\text{C}$  erwärmt, bilden sich sehr schöne, charakteristische Sphärokristalle. An Stelle der die Sphärokristalle aufbauenden Fasern treten hier breitere (durchschnittlich  $20\text{--}40\mu$  messende), parallelepipedische Prismen in radialstrahliger



Fig. 9.  $\text{MnSO}_4 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ . Gruppe feinfaseriger Sphärokristalle. Die Zwischenräume sind durch ein radialfaseriges Geflecht ausgefüllt.  
+ Nic., 40mal.

Anordnung auf. Das Tempo des Wachstums ist zwar ein rasches, immerhin läßt sich aber bei starker Vergrößerung beobachten, daß stets je zwei Prismenkanten rapid vorschreiten und der zwischen diesen gelegene Raum vom Material später stufenweise ausgefüllt wird (s. Fig. 13).

8. Aus der kalten Lösung von  $K_2Cr_2O_7$  kristallisieren orangefarbene, triklone Prismen, einzeln oder in Gruppen zusammentretend, aus. Im



Fig. 10.  $MnSO_4 \cdot 4H_2O$ . Zentrale Partie eines Sphärokristalls stark vergrößert. Federartige Faserbündel in radial strahliger Anordnung. + Nic., 250mal.

letzten Stadium der bei etwa  $120^\circ C$  erfolgenden Eindunstung bilden sich aber Sphärokristalle mit ausgezeichneter Struktur. Es entstehen von den bisher besprochenen total abweichend gebaute Aggregate. Sie bestehen nämlich nicht aus feinen Fasern oder knäueiförmigen Astsystemen,

sondern aus Bündeln außerordentlich kleiner, nach außen zu wachsender Kristallindividuen. Im Inneren der Sphärokristalle sind die winzigen Kristalle in strahliger Anordnung sehr eng aneinander gedrängt. Nach

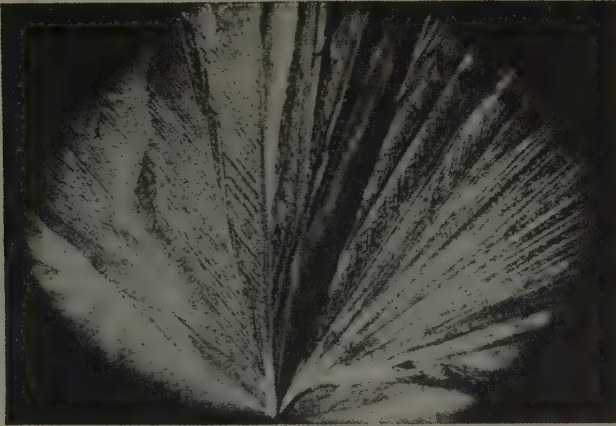


Fig. 11.  $MnSO_4 \cdot 4H_2O$ . Vom Zentrum gehen in radialer Richtung Leitlinien aus, deren Zwischenräume durch ein feines Geflecht von Fasern ausgefüllt sind. + Nic., 120 mal.

außen zu stehen die Individuen immer lockerer und am Rand sind verzweigende, wohlentwickelte Prismen sichtbar. Die das Zentrum der Sphärokristalle aufbauenden Fasern sind also keine einfachen Kristall-

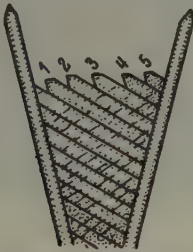


Fig. 12.

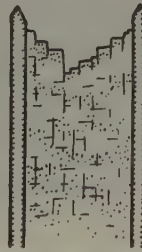


Fig. 13.

Fig. 12.  $MnSO_4 \cdot 4H_2O$ . Vom Zentrum der Sphärokristalle stoßen in raschem Wachstum Leitlinien vor. Die Zwischenräume werden mit einer gewissen Verspätung durch ein quergestreiftes Geflecht in der Reihenfolge 1, 2, 3, 4, 5 ausgefüllt.

Fig. 13.  $Na_2S_4O_6 \cdot 5H_2O$ . Gang des Wachstums der die Sphärokristalle aufbauenden, breiteren Fasern. Der Raum zwischen den beiden Leitästen wird vom Material verspätet in treppenförmiger Linie ausgefüllt.



nadeln, sondern komplizierte Kristallbündel, die an den Rändern ein divergierendes, lockeres Gewebe bilden (s. Fig. 14 und 15). Zwischen + Nic. ist auch in parallelem Licht ein Interferenzkreuz mit hellem und dunklem Ringsystem sichtbar. Besonders schön wird das Bild, wenn man — durch geringes Heben oder Senken — das Zentrum der Sphärokristalle in den Fokus des Mikroskops bringt.

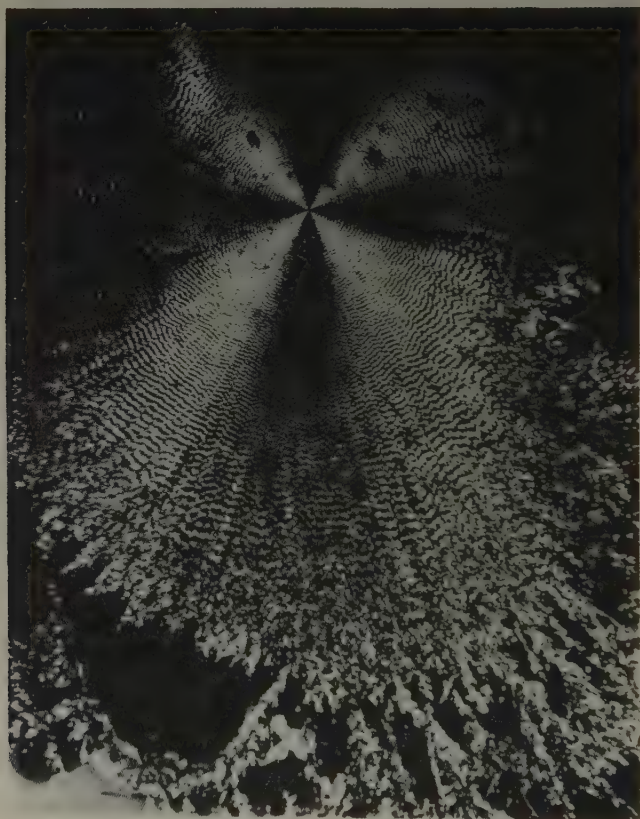


Fig. 14.  $K_2Cr_2O_7$ . Sphärokristall mit einem ungemein regelmäßigen System von hellen und dunklen Ringen. An Stellen, wo die Phasendifferenz in Richtung der durchtretenden Wellennormalen  $n\lambda/2$  beträgt, entstehen schwarze Ringe. Der Sphärokristall löst sich an den Rändern in verzweigte Kristallbündel auf. + Nic., 30mal.

In Anbetracht dessen, daß die Sphärokristalle in einer Lösungsschicht von stetig abnehmender Dicke entstehen, stellen sie im Querschnitt flache Ellipsen mit wechselnder Dicke dar. Wo die Phasendifferenz der durch-



dringenden Lichtstrahlen  $\frac{1}{2} \lambda$  oder das Mehrfache davon beträgt, erscheinen dunkle Ringe. Dieser Erscheinung leistet auch die Lage der den Sphärokristall aufbauenden Fasern Vorschub. Infolge ihrer radialen Anordnung entstehen nämlich in gleichen Abständen vom Zentrum auch in parallelem Licht wegen der Änderung des Winkels zwischen der Wellennormalen und der Längsachse der Faser mehrfach wiederholte Phasendifferenzen von  $\frac{1}{2} \lambda$ . Die divergierenden Fasern verhalten sich demnach dem parallelen Licht gegenüber

ähnlich wie die parallelen Individuen dem konvergenten Licht gegenüber (s. Fig. 16).



Fig. 15.

Fig. 15.  $K_2Cr_2O_7$ . Rand eines Sphärokristalls stark vergrößert. Das dichte Geflecht löst sich in Kristallbündel und weiter in Reihen auf. An den Enden sitzen gut ausgebildete Einzelkristalle. || Nic. 280mal.

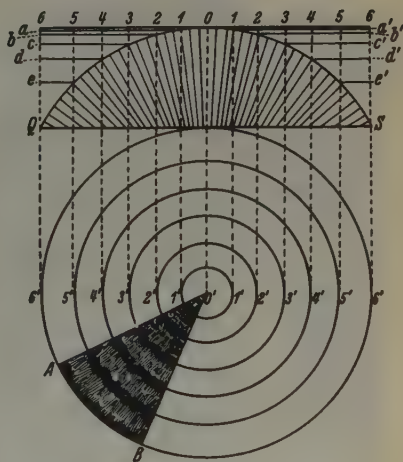


Fig. 16.

Fig. 16.  $K_2Cr_2O_7$ . Querschnitt (QOS) und Projektion eines Sphärokristalls.  $a-a_1$ ,  $b-b_1$ ,  $c-c_1$ ,  $d-d_1$  und  $e-e_1$  bedeuten die Oberfläche der Lösungsschicht mit abnehmender Dicke, 1-2-3-4 usw. bedeuten Lichtstrahlen mit Phasendifferenzen von  $\frac{1}{2} \lambda$ ,  $\frac{3}{2} \lambda$  usw. 1'-2'-3'-4' usw. sind dunkle Ringe an Stellen, wo der Gangunterschied der Schwingungen ein ungerades Vielfaches von  $\lambda/2$  ist. AOB ist das mikroskopische Bild der Erscheinung.

In gleichen Abständen rund um den O-Punkt der Figur herum (01, 02, 03 usw.), wo die Phasendifferenz  $\frac{1}{2}$ ,  $\frac{3}{2}$ ,  $\frac{5}{2} \lambda$  usw. beträgt, erscheinen dunkle Ringe.

9. Aus der kalten Lösung von  $\text{Na}_2\text{C}_2\text{O}_4$  erscheinen monokline Einzelprismen. Beim Erwärmen bildet sich ein Haufen kleiner Sphärokristalle aus. Die verästelten Sphärokristalle schieben gegen den Rand der Lösungsschicht längere Äste vor. Die Ursache hiervon liegt in der rascheren Verdunstung der Randpartien und in einer gewissen zentrifugalen Strömung des Materials (s. Fig. 17).

Die größeren Sphärokristalle werden mitunter von kleineren kreuzartig umringt (s. Fig. 18).

10. Man kann ein interessantes Experiment durchführen, indem man auf einer größeren Glasplatte (mit 10–15 cm Durchmesser) eine 5–6 cm messende, kreisrunde Schicht einer Lösung von  $\text{NaHCO}_3$  oder  $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$  auf einem dreibeinigen Gestell 15–16 cm hoch über eine ganz kleine

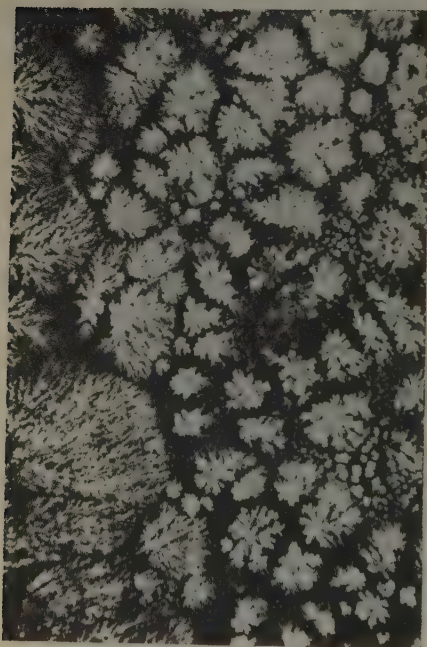


Fig. 17.

Fig. 17.  $\text{Na}_2\text{C}_2\text{O}_4$ . Flechtenförmige Sphärokristalle. Das Wachstum der größeren setzte früher ein. Jenseits eines gewissen Bereiches hörte die Möglichkeit der Wanderung des Materials auf. In den Zwischenräumen erscheint ein Aggregat kleiner Sphärokristalle. + Nic. 45mal.



Fig. 18.

Fig. 18.  $\text{Na}_2\text{C}_2\text{O}_4$ . Von einem Kranz kleinerer Sphärokristalle umringte, zerstreute, größere Sphärokristalle. + Nic., 60mal.

Bunsenflamme stellt. Es ist zweckmäßig, 2—3 Glasplatten übereinander zu legen, da eine einzige Platte infolge der zwischen der Lösung und dem Glas auftretenden Temperaturdifferenzen oft zerspringt.

Unter Einwirkung der Flamme setzt eine sichtbare Verdunstung ein, dann erscheinen beim Eintritt der nötigen Konzentration in der Mitte des Lösungstropfens unmittelbar oberhalb der Flamme plötzlich Sphäro-



Fig. 19.  $K_2Cr_2O_7$ . Gruppe von Sphärokristallen über der Wärmequelle mit zentrifugal verzweigten Fasersystemen. In der rechten Ecke Partie eines mehrfachen Sphärokristallringes. + Nic., 38mal.

kristalle. Im Falle der  $NaHCO_3$ -Lösung bildet sich erfahrungsgemäß ein zentraler Sphärokristall oder eine Gruppe von solchen, welche dann konzentrisch von weiteren Sphärokristallen umringt wird, u. zw. gewöhnlich in zentrifugal verzweigten Gebilden.



Die Sphärokristalle werden nach außen immer kleiner und gehen schließlich in eine  $\perp$  zur Oberfläche gefaserte Hülle über. Stellt man die Erwärmung nach dem Erscheinen der ersten Sphärokristalle ein, dann setzt sich die Kristallisation in langsamerem Tempo fort, wobei an den Rändern nach dem Ausbleiben der Wärmewirkung schon keine Sphärokristalle mehr auftreten, sondern nur mehr ein Geflecht kleinerer Nadelkristalle. Im Falle einer  $K_2Cr_2O_7$ -Lösung treten im Zentrum der Lösungsschicht schöne, große (mitunter 1 cm messende) Sphärokristalle auf, die nach außen von aus stark divergierenden Fasersystemen bestehenden, kleineren Sphäriten umringt werden, worauf in mehrfacher Wiederholung



Fig. 20.  $K_2Cr_2O_7$ . Charakteristische Ausgestaltung von Sphärokristallen über einer Bunsenflamme, 3mal vergrößert.

konzentrische Hüllen erscheinen, in denen die Fasern ebenfalls  $\perp$  zur Oberfläche angeordnet sind (s. Fig. 19).

Sie orientieren sich übereinstimmend mit den zentralen Sphärokristallen, weshalb das ganze System dem unbewaffneten Auge als ein einziger, seiden glänzender Sphärit erscheint (s. Fig. 20).

Nicht allein die Sphärokristalle, sondern auch die konzentrischen Hüllen lagern sich pulsierend übereinander, wobei zwischen jede folgende Schicht eine kleine Pause eingeschaltet ist. Je höher die Temperatur, desto rascher erfolgt die Kristallisation. Zwischen Wärmewirkung und Schnelligkeit besteht also Proportionalität. Mitunter tritt die Kristallisation über kleinere bis größere Strecken spontan ein. Stellt man das Erwärmen im Laufe der Kristallisation ein, so behält die Lösung noch lange die Tendenz, Sphärokristalle zu bilden; das Tempo des Wachstums



wird aber immer langsamer. Winzige sternförmige Sphärokristalle treten aus der Lösung in gleichmäßiger Verteilung in der Nachbarschaft der Flüssigkeit hervor, welche eine Zeitlang mit plötzlicher Geschwindigkeit heranwachsen. Dann lagern sich in langsamerem Tempo kreisrunde Schichten übereinander, die nach außen zu immer dünner werden (s. Fig. 2). Schwache Luftströme (Atmen, sanftes Daraufblasen) beschleunigen die Verdunstung und somit auch den Prozeß der Kristallisation.

#### 11. Diskussion der die Sphärokristalle hervorbringenden Ursachen.

Die Experimente, mit denen man im Laboratorium Sphärokristalle herstellen kann, beweisen, daß im Bereich gewisser Bedingungen nicht jedes Material zur Bildung von Sphärokristallen neigt. Es gibt organische und anorganische Verbindungen, die unter gewissen Bedingungen sich in Sphärokristallen ausscheiden. Von diesen sind in erster Linie einzelne Hydroxyde zu erwähnen, bzw. Verbindungen, die in wässriger Lösung leicht Hydroxyde bilden. Schon bei der Untersuchung der Jaspise stellte es sich heraus, daß die sphärokristallinen  $\text{SiO}_2$ -Minerale (Chalzedon, Quarzin, Lutezit, Lussatit) sämtlich aus Opal (Kieselsäuregel), also  $\text{SiO}_2$ -Hydroxyd, hervorgegangene, wasserfreie Varietäten darstellen. Zwischen der Dehydratisierung und der sphärokristallinen Ausbildung besteht demnach ein gewisser Zusammenhang. Die Dehydratisierung wird aber durch höhere Temperatur gefördert. Tatsächlich verwandelten sich die in den Jaspisen vorkommenden faserigen  $\text{SiO}_2$ -Minerale sämtlich von einem aus hydrothormaler Lösung abgesetzten Kieselsäuregel bei höherer Temperatur in wasserarme oder -freie Kieselsäureminerale. Nach den Ergebnissen der Versuche ist zur Bildung der Sphärokristalle — außer der Neigung des Materials — eine höhere Temperatur erforderlich. Bei der Kristallisation übernimmt also die Einwirkung der natürlichen oder künstlichen Wärme die Rolle der Dehydratisierung und des die Bildung von Sphärokristallen auslösenden Faktors. Die im Laboratorium durchgeführten Experimente werfen auch auf die Entstehungsbedingungen der in der Natur vorkommenden Sphärokristalle ein Licht. Es erleidet keinen Zweifel, daß nicht nur beim allbekannten Aragonit und bei den Abarten des Chalzedons, sondern auch bei der Ausbildung zahlreicher anderer in sphärischen Aggregaten erscheinenden Minerale die Temperatur als anregende und die Richtung bestimmende Ursache wirkt. Bei normaler Temperatur bilden sich keine Sphäro-

kristalle, sondern selbständige Individuen oder im Falle großen Materialreichtums dichte Aggregate.

Die Beobachtung, daß die beim Erwärmen sich bildenden Sphärokristalle im Umkreis der Wärmequelle (Flammenspitze) in konzentrischen Ringen auftreten, beweist, daß die Temperatur nicht nur als auslösender, sondern auch als ordnender Faktor tätig ist. Die Regelmäßigkeit, die

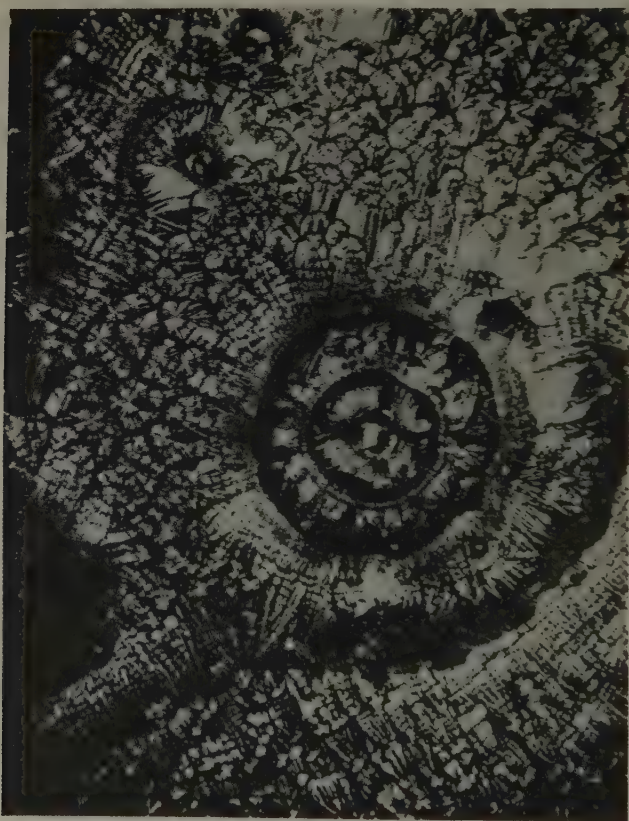


Fig. 21.  $\text{NaHCO}_3$ . Um Korundkörner angeordnete Sphärokristallringe.  
+ Nic., 36mal.

in der Anordnung der gegen die Peripherie immer kleiner werdenden Sphärokristalle zum Ausdruck gelangt, ist tatsächlich überraschend. Das Zentrum des Kristallaggregats korrespondiert stets mit der Wärmequelle und seine langen Fasern divergieren in zentrifugaler Richtung. Das

Aggregat erscheint so als Abbild des bei der Bildung der kristallinen Phase bestehenden Temperaturfeldes. Es ist vielleicht nicht allzu verwegen, wenn wir annehmen, daß die Schwingungen der Wärme die konzentrische Anordnung der Sphärokristalle bewirken. Vom Zentrum der Glasplatte verbreitet sich die Wärme in radialer Richtung, wobei die Temperatur im Mittelpunkt am höchsten ist und gegen die Peripherie stetig abnimmt. Die in kreisrunden Abschnitten sich weiter verpflanzenden Wärmeschwingungen und die in ihrem Gefolge steigende Temperatur bewegen sich wie die Wellenringe um einen ins Wasser geworfenen Stein und zwingen die Sphärokristalle, sich in konzentrischen Lagen anzuordnen. Es ist interessant zu beobachten, daß in die Lösung gebrachte fremde Körper (wie Körner von Schleifpulver oder Feilspäne von Metallen) ebenso viele Mittelpunkte für die kreisrunde oder ovale Anordnung abgeben (s. Fig. 21).

Ihre spezifische Wärme ist bedeutend niedriger als diejenige des Wassers oder der Lösung, sie fungieren somit als sich rascher erwärmende und Wärme strahlende Zentren, die in ihrem eigenen Bereich je eine neue kreisrunde Anordnung der Sphärokristalle bewirken. Es ist nicht allein bei den zu unseren Experimenten verwendeten Materialien, sondern auch in der Natur eine häufige Erscheinung, daß die sphärische Anordnung im Umkreis irgendeines fremden Mineralkörnchens (oft Erz) stattfindet (z. B. Feldspat, Prehnit). In der Natur ist jedoch die Anordnung nicht so regelmäßig, weil in den Mandelhöhlen und Geoden — wo sich Gelegenheit zur Bildung von Sphärokristallen bietet — die Wärme nicht von einem einzigen Zentrum ausstrahlt, sondern von der Oberfläche des die Wände der Geode bildenden Gesteins oder Minerals radial einwärts strahlt. An den von den Thermen durchwärmten, geheizten Wänden der Höhlungen sind viele wärmestrahlende Punkte gegeben, bei denen die Intensität verschieden ist. Aus diesem Grunde gestaltet sich im Innern der Geoden die Gruppierung der Sphärokristalle von Stelle zu Stelle verschieden. Eine gewisse, mit der jeweiligen Grenzfläche parallele Schichtung ist jedoch in den meisten Fällen zu erkennen (Achat, Chalzedon, Aragonit usw.).

Anfangs, solange sich die Dehydratisierung der Verbindungen abspielt, ist die Temperatur relativ hoch und die Bildung der Sphärokristalle geht bereits bei stufenweise abnehmender Temperatur im letzten Stadium der langsamen Abkühlung vor sich. Einzelne Beobachtungen sprechen dafür, daß jeder winzige feste Kristallkeim infolge seiner rascheren Erwärmung in seinem Umkreis Wärme ausstrahlt und hierdurch den Verlauf immer neuer **sphärischer Anordnungen** sichert.



### Zusammenfassung.

Die auf die Bildung von Sphärokristallen bezüglichen Experimente im Laboratorium beweisen, daß die Entstehung derselben dann möglich wird, wenn in einer übersättigten Lösung die Kristallisation in raschem Tempo vor sich geht. Zu ihrer Bildung sind drei wesentliche Faktoren erforderlich:

1. Die Neigung des Materials zur Sphärokristallbildung,
2. Höhere Temperatur (60—110° C), 3. Rasche Verdunstung des Lösemittels mit nachfolgender Dehydratisierung.

Bei Zimmertemperatur und normalem Druck erscheinen selbständige Individuen oder regellose Gruppen. Beim Erwärmen auf 60—110° C entstehen, sobald die Sättigung erreicht wird, Sphärokristalle oder Sphärite. Stellt man die Wärmezufuhr der Kristallisation ein, so bilden sich nach einer gewissen Zeit wieder einzelne, freie Kristalle.

Habitus und Struktur der Sphärokristalle sind je nach der Natur des Materials verschieden. Im Laufe der Untersuchungen wurden die folgenden Typen erkannt:

$NaHCO_3$  feinfaserig, kugelförmig,

$CaCO_3$  grobfaserig, fächerförmig,

$MnSO_4 \cdot 4H_2O$  radialfaserig und konzentrisch schalig,

$Na_2S_2O_3 \cdot 5H_2O$  aus schlanken Prismen aufgebaut,

$K_2Cr_2O_7$  aus Kristallbündeln bestehend, an den Rändern verzweigt,

$Na_2C_2O_4$  verästelt, knäueiförmig.

Ist in der Lösung reichlich Material vorhanden, so entstehen dichte Sphärokristalle, wogegen bei geringer Menge ausgeschiedener Substanz die Bildung von Sphärokristallskeletten beobachtet wird.

Das Wachstum verläuft — wie dies mitunter auch bei den selbständigen Kristallen beobachtet werden kann — abschnittsweise, pulsierend. Von den Zentren gehen rasch wachsende Gratlinien bzw. Leitäste meist in einer für die betreffende Verbindung charakteristischen Anzahl (5—6—8) aus, die sich während ihres Wachstums nach beiden Seiten vielfach verzweigen. In der Richtung gegen die rascher verdunstende Peripherie erreichen die Leitäste der Sphärokristalle größere Länge.

Um die Wärmequelle als Zentrum ordnen sich die Sphärokristalle in konzentrischen Ringen an. Die Wärme fungiert also nicht allein als auslösende Ursache, sondern auch als ordnender Faktor.

Fremde Körper, Einschlüsse, können bei der sphärischen, ringförmigen Anordnung Mittelpunkte abgeben und richtungsbestimmend wirken.

Die Resultate der Experimente klären auch die genetischen Verhältnisse und die Anordnung der in der Natur vorkommenden Sphärokristalle, welche von den Wärme ausstrahlenden Flächen zentrifugal divergieren.

Ich spreche auch bei dieser Gelegenheit Herrn Prof. Dr. Zs. v. Szentpétery meinen verbindlichsten Dank dafür aus, daß er mir das zu meinen Experimenten nötige Material und sowohl zu den Untersuchungen als auch zur Herstellung der Mikrophotographien die Apparate seines Institutes gütigst zur Verfügung stellte.

Eingegangen 11. März 1937.

---

## Note on the Structure of Glass.

By A. Ganguli (Chandernagore).

Recent experiments on X-ray scattering and kinetic theoretical considerations have established the continuity of the three states of aggregation of matter (1). In fact, the two factors that are operative are pressure and temperature. X-ray scattering by gases under high pressure (2) resemble that by liquids and solids, since with close packing interaction forces are brought into play and marked deviation from random distribution (3) follows. The crystalline form corresponds to the most stable close packing.

Now, if the liquid state be supposed to be generated from gas subjected to high pressure below critical temperature one arrives at the interesting possibility of existence of degenerate states obeying Fermi or Bose statistics (the latter being more probable). The liquid molecules are not free on account of Van der Waals' and other kinds of short range forces and resemble electrons in a metal (4) with inter-action forces. Several configurations with the same energy (differing from that in the ground state) separated by potential barriers may be present (5). With lowering of temperature the molecules may pass to a state with lower energy corresponding to crystalline form which obey the third law of thermodynamics. It may also happen otherwise. Spontaneous transition between different states having same energy may continue when the rate of crystallisation is slow. Thus we have what is called super-cooled liquid or glass.

The rate of crystallisation is affected by either of these factors: viscosity, solvation (when crystals are formed out of solution) complex formation, degree of super-cooling and presence of foreign impurities (6). The first three again may be inter-related, as strong inter-action forces are operative in each case. Molecules of long chain compounds may even exhibit anisotropy and appear to be quasi-crystalline (7) and the directive nature of inter-atomic forces may lead to high viscosity. The so called liquid crystals (8) belong to this class. Homopolar valence forces in highly complex organic compounds may again be so great that the entire liquid may behave as a single molecule (as the molecules in a single crystal) and owing to very small "available volume" will be highly viscous. Molecular association may also result in the case of molecules having permanent dipoles (9) (e. g. in the case of alcohols, the hydrogen atom of the hydroxyl-group may be attached to the oxygen



atom of another molecules by residual valency or semi-polar linkages) or by Van der Waals forces of the same magnitude as valence forces (10) and a consequent increase in viscosity will follow. Even in ionic compounds the constituent atoms of a complex ion may be held together by homopolar valence forces and these may have a tendency to attach themselves to other ions (11). This is the case with silicates for instance. That complexity of molecules may lead to glass formation (12) is well-known, the high viscosity due to intense inter-action forces being responsible for the same. Since inter-action energy is a measure of heat of fusion, these molecules will have to lose a lot of energy in order to crystallise complex. Hence in number may prefer to retain the degenerate states. These again increase and are brought closer together for high degree of complexity. (Thus transition from one state to another becomes possible.) Hence glass or amorphous bodies are formed and these have positive entropy value even when the temperature tends to approach absolute zero, in contrast with the crystalline substances. This may explain the stability of glass which may by suitable heat treatment pass to the crystalline state. Again since the latter have smaller energy, slow devitrification of glass may sometimes take place spontaneously. The behaviour of glass reminds one of lyophilic colloids which are usually highly complex in nature and whose high viscosity (13) may at least partially explain their stability.

One may consider here yet another type of pseudo-amorphous state which is really due to imperfect crystallisation or irregular arrangement of micro-crystals. In a recent note (14) it has been discussed how adsorbed impurities may explain the crystallite theory of amorphous bodies. Pressure may also affect the crystalline state. Ordinarily it may break a single crystal into small crystals and account for the abnormality of plasticity of crystals (15). Application of very high pressure may, however, lead to allotropic transformation into a modification with small space of closest packing or it may break down the lattice itself due perhaps to inter-penetration of atoms and thus reduce the crystal into a jelly-like mass (16). The latter resemble glass or the amorphous state discussed above.

#### References.

1. Stewart, G. W., *Rev. mod. Physics* **2** (1930) 116; *J. chem. Physics* **2** (1934) 147; Frenkel, J., *Nature* **136** (1936) 167; Herzfeld, K. F., and Meyer, M. G., *J. chem. Physics* **2** (1934) 38.
2. Gingrich, N. S., and Warren, B. E., *Physic. Rev.* **46** (1934) 248; Warren, B. E., *ibid* **44** (1933) 969; Harvey, G. C., *ibid.* **46** (1934); Morell, W. E., and Hildebrand, J. H., *J. chem. Physics* **4** (1936) 224.

3. Kirkwood, J. G., *ibid.* **3** (1935) 500.
4. Rodebusch, W. H., *ibid.* **3** (1935) 513.
5. Pauling, L., and Eastman, E. D., *ibid.* **4** (1936) 393.
6. Richards, W. T., *ibid.* p. 449; Dreyer, Z. physik. Chem. **48** (1904) 480; Freundlich, H., *Kapillarchemie*, 2nd ed. Leipzig (1922) p. 487; Tamman, G., *Kristallisieren und Schmelzen*, Leipzig (1903) p. 131.
7. Stewart, G. W., and Morrow, R. M., *Physic. Rev.* **30** (1927) 232; Warren, B. E., *l. c.*
8. Hueckel, E., *Physik. Z.* **22** (1921) 561; Tutton, A. E. H., *Crystallography and Practical Crystal Measurement Vol. 2.* (MacMillan). p. 1414.
9. Errera, J., *Z. physik. Chem. (A)* **138** (1929) 332; Smyth, C. M., *Dielectric Constant an Molecular Structure*, Amer. chem. Soc. Monograph, p. 168.
10. Slater, J. C., and Frank, N. D., *Theoretical physics* (Mc Grawhill) p. 448.
11. See ref. 10.
12. Zachariasen, W. H., *J. Amer. chem. Soc.* **54** (1932) 341; *J. chem. Physics* **3** (1934) 162; Hagg, G., *ibid.* p. 42; Pauling, L., and Tolman, R. C., *J. Amer. chem. Soc.* **47** (1912) 2148.
13. Freundlich, H., *l. c.*; Kroemer, E. C., *Taylor's A Treatise on Physical Chemistry* (MacMillan) 2nd Ed., p. 1626.
14. Ganguli, A., *Z. Kristallogr.* **96** (1937) 225.
14. Ganguli, A., *Curr. Sc.* **5** (1936) 128.
16. Bridgman, P. W., *Physics of High Pressure. Rev. mod. Physics* **7** (1935) 1.

Chemical Laboratory, College Dupleix, Chandernagere, 2. January 1937.

Received 20<sup>th</sup> January 1937.

---

## Non-planar Aromatic Molecules.

By **Kathleen Lonsdale**, Leverhulme Research Fellow, Royal Institution, London.

Methods of long-wave spectroscopy, including the analysis of infra-red and Raman spectra and of the vibrational structure of bands arising from electron transitions (1) have conclusively shown that free benzene is plane. This has been confirmed by electron diffraction experiments (2) and, for condensed aromatic molecules, by X-ray analysis (3). Indeed, X-ray methods had shown that many substituted derivatives of benzene (including hexamethylbenzene, durene, benzoquinone, anthracene, naphthalene, chrysene, etc.) were plane in the crystalline state, before the problem of free benzene was tackled. This physical property of benzene compounds is undoubtedly connected intimately with the degree of conjugation of the  $C-C$  bonds. Experiment has shown that in compounds such as diphenyl, para-diphenylbenzene and para-diphenylbiphenyl, which are all plane (4), the phenyl internuclear bond is shorter than the normal single bond distance (1.48 Å instead of 1.54), giving evidence of a certain degree of conjugation even in these bonds. In the case of dibenzyl (5) whose molecule is three-dimensional, the planes of the two benzene rings are parallel to each other.

When sufficiently large or asymmetric groups are substituted in the benzene ring, it may be expected that either the hexagonal symmetry or the plane character of the ring, or both, will be affected. James, King and Horrocks (6) claim that a disturbance of this kind has taken place in para-dinitrobenzene, but admit that their argument is based on the fine details of a Fourier analysis which might, perhaps, be slightly in error owing to the incompleteness of the intensity series.

There are, however, numerous cases of stereoisomerism in the derivatives of biphenyl (7) and similar compounds. In these cases the van der Waals repulsive forces between substituted groups in the 2. 2'. 6. 6' positions have twisted the two phenyl groups out of a common plane (8), just as in durene (9) the repulsive force between adjacent methyl groups results in a distortion of the normal valency angles.

The molecule of ortho-diphenylbenzene cannot possibly be plane, as that would bring ( $CH$ ) groups in neighbouring phenyl groups as close together as consecutive carbon atoms in the benzene ring. A recent investigation of this compound in the crystalline state (10) has shown that the only molecule which can be fitted into the unit cell (maintaining



the usual intermolecular separation of about 3.5 Å), and which would at the same time explain the large diamagnetic anisotropy of the crystal, is one in which the planes of the substituted phenyl groups are rotated, in the same sense, about 50° or less out of the plane of the parent nucleus. This brings the nearest carbon atoms in the neighbouring phenyl groups (not counting those taking part in the internuclear bonds) to within 2.9 Å or less of each other. The forces tending to make the molecule plane are therefore strong enough to balance a considerable force due to van der Waals repulsion between the groups.

Symmetrical triphenylbenzene is also, apparently, not quite plane. This may be proved by a consideration of X-ray analysis together with the diamagnetic anisotropy of the crystals. The absolute intensities of reflection from the (*h*00) planes give the following structure factors (cf.  $F(000) = 24$ )  $F : 200 : 400 : 600 : 800 = > 9.65 : 8.4 : 5.3 : < 2$ . If a plane molecule of  $C_{24}H_{18}$ , of the usual dimensions, is assumed (11), it is found that the above structure factors can only be arrived at if the angle between the plane of the molecule and the (100) plane is less than 15½°. For angles greater than these one or more of the 1<sup>st</sup>, 2<sup>nd</sup> and 3<sup>rd</sup> order reflections are much too small. On the other hand, a study of the diamagnetic anisotropy, also assuming a plane molecule, leads to a value of at least 23° for this angle (12). Indeed, it would probably be nearer 30°, for the anisotropy of a plane molecule of 1. 3. 5. triphenylbenzene would approximate to that of the plane molecule of paradiphenylbiphenyl, for which (13)

$$K_1 = -122 \cdot 10^{-6}, K_2 = -110 \cdot 10^{-6}, K_3 = -372 \cdot 10^{-6}.$$

The principal susceptibilities of crystalline sym. triphenylbenzene are

$$\chi_a = -313 \cdot 10^{-6}, \chi_b = -155 \cdot 10^{-6}, \chi_c = -140 \cdot 10^{-6}$$

and hence the inclination of the plane molecule to the (100) crystal plane can be calculated from the formula (assuming  $K_1 = K_2$ , nearly)

$$\chi_a = K_1 + (K_3 - K_1) \alpha_3^2$$

where  $\alpha_3$  is the cosine of the required angle.

$K_1 = K_2$	$K_3$	$\cos^{-1} \alpha_3$
$-110 \cdot 10^{-6}$	$-388 \cdot 10^{-6}$	31° . 3
-116	-376	29 . 5
-122	-364	27 . 3

These results and those of the X-ray investigation are quite irreconcilable unless it is assumed that the molecule is not quite plane, the phenyl groups being rotated through a small mean angle out of the plane of the central nucleus. The exact calculation of this angle depends on the assessment of the magnetic anisotropy of benzene, but using the average value  $\Delta K = -60 \cdot 10^{-6}$ , (14), it is found that if the planes of the phenyl groups are rotated through  $+25^\circ$  out of the plane of the central nucleus, and the molecule as a whole is inclined at  $-15^\circ$  to the (100) crystal

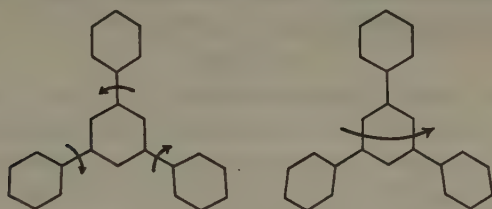


Fig. 1.

plane (keeping one internuclear bond in the (100) plane), fig. 1, then the structure factors for the (*h*00) planes would be

$$F \cdot 200 : 400 : 600 : 800 = 11.1 : 10.6 : 5.8 : -2.1 \text{ (cf. } > 9.65 : 8.4 : 5.5 : < 2)$$

and the magnetic susceptibilities

$$\chi_a = -313 \cdot 10^{-6}, \chi_b = -154 \cdot 10^{-6}, \chi_c = -141 \cdot 10^{-6} \text{ (cf. 313, 155, 140).}$$

This agreement is good enough to show that the non-planar molecular model will satisfy both the X-ray and the magnetic requirements, and hence it would appear that substituted groups even in the meso positions can affect each other, if they are big enough.

In the case of such non-planar molecules a detailed analysis of the crystal structure is always tedious and may be too difficult to accomplish, but a knowledge of the principal magnetic susceptibilities of the crystal is sometimes useful in indicating the general shape of the molecule and its approximate position in the crystal framework.

### References.

1. Ingold and collaborators, (several papers), J. C. S. (1936) Part II, p. 942 et seq.
2. Wierl, Ann. Physik 8 (1934) 524; Jones, Trans. Faraday Soc. 31 (1935) 1036.
3. Robertson, Chem. Rev. 16 (1935) 417.
4. Dhar, Indian J. Physics 7 (1932) 43; Pickett, Proc. Roy. Soc. (A) 142 (1933) 333; J. Amer. Chem. Soc. 58 (1936) 2299.

5. Robertson, Proc. Roy. Soc. (A) **146** (1934) 473.
6. James, King and Horrocks, Proc. Roy. Soc. (A) **153** (1935) 225.
7. Adams and Yuan, Chem. Rev. **12** (1933) 261.
8. Pickett, J. Amer. chem. Soc. **58** (1936) 2299.
9. Robertson, Proc. Roy. Soc. (A) **142** (1933) 659.
10. Clews and Lonsdale, Proc. Roy. Soc. (A) (in press).
11. Orelkin and Lonsdale, Proc. Roy. Soc. (A) **144** (1934) 630.
12. Krishnan and Banerjee, Phil. Trans. Roy. Soc. (A) **234** (1935) 265.
13. Lonsdale and Krishnan, Proc. Roy. Soc. (A) **156** (1936) 597.
14. Lonsdale, Proc. Roy. Soc. (A) **159** (1937) 149.

Received 5<sup>th</sup> May 1937.

---

# Überlegungen zur Interferenztheorie<sup>1)</sup>.

Von M. Renninger in Ludwigshafen/Rhein.

Inhalt: I. Es wird die Abhängigkeit verschiedener Interferenz-Größen vom Winkel zwischen Kristalloberfläche und Netzebene bei unsymmetrischer Bragg-Reflexion teils zusammengestellt, teils neu hergeleitet (s. Fig. 4).

II. Der Grenzübergang zu kleinsten Strukturfaktoren für das integrale Reflexionsvermögen des Idealkristalls wird diskutiert (s. Fig. 5).

## 1. Abweichung vom Braggschen Gesetz und Reflexionsvermögen für den Mosaik- und den Idealkristall bei unsymmetrischer Braggscher Reflexion.

Im folgenden soll eine Zusammenstellung gegeben werden über die theoretisch zu erwartenden Verhältnisse bei der Reflexion von Röntgenstrahlen an einer schräg zu den reflektierenden Netzebenen ausgebildeten Kristallfläche (Fig. 1). Über diese Art der Reflexion herrscht in der Literatur bisher noch wenig Klarheit. Während bisweilen die Compton-Darwinsche Intensitätsformel für symmetrische Braggsche Reflexion am Mosaikkristall auf den Fall unsymmetrischer Reflexion erweitert wird, ist das Reflexionsvermögen des Idealkristalls in unsymmetrischer Stellung wohl noch nie diskutiert worden. Auch die Abweichungen des Glanzwinkels  $\vartheta$  von dem durch das Braggsche Gesetz gegebenen  $\vartheta_0$  scheinen noch reichlich ungeklärt. Sogar Siegbahn in seinem Buch über Röntgenspektroskopie<sup>2)</sup> glaubt einen Widerspruch sehen zu müssen zwischen dem Ergebnis der elementaren Herleitung dieser Abweichung und ihrem aus der dynamischen Theorie folgenden Ausdruck<sup>3)</sup>, einen Widerspruch, der, wie wir sehen werden, nicht stichhaltig ist.

Für die uns interessierenden Größen  $X$  (Glanzwinkel, Reflexionsvermögen) werden wir ihr Verhältnis zu den allgemein vertrauten Werten  $X_{\text{sym}}$  für symmetrische Reflexion berechnen. Dieses Verhältnis  $X/X_{\text{sym}}$  wird sich für alle betrachteten Größen als ausschließlich von dem Verhältnis  $\frac{\text{tg } \vartheta}{\text{tg } \vartheta_0}$  abhängig erweisen, und in diesem Sinn universell angebbar sein.

1) Zur Auswertung der in der nachfolgenden (S. 107) Untersuchung des Verfassers über den Diamant mitgeteilten Messungen war die Anstellung einiger Überlegungen notwendig, deren Wiedergabe dort die Darstellung zu sehr belastet hätte, die aber doch von allgemeinerem Interesse sein dürften und daher hier gesondert folgen.

2) J. Springer 1930 S. 27.

3) Ewald, P. P., Z. Physik **30** (1924) 1.



## a) Abweichung vom Braggschen Gesetz.

Die Abweichung  $\Delta\vartheta$  des Interferenz-Glanzwinkels  $\vartheta$  vom Braggschen Winkel  $\vartheta_0$  hat für den symmetrischen Fall den Wert:

$$\Delta\vartheta_{\text{sym}} = \vartheta - \vartheta_0 = \frac{2\delta}{\sin 2\vartheta_0},$$

wobei  $\delta = 1 - \nu$  ( $\nu$  = Brechungsindex). Zu gewinnen ist dieser Wert bekanntlich auf 2 verschiedene Weisen: Einmal primitiv durch Berücksichtigung der Brechung der Strahlen beim Ein- und Austritt sowie der Vergrößerung der Wellenlänge im Kristallinnern. Zum andern geht er unmittelbar aus der dynamischen Theorie der Röntgeninterferenzen hervor.

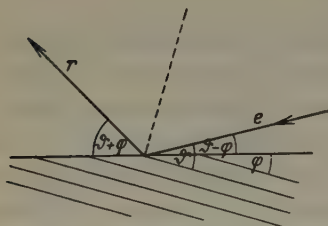


Fig. 1.

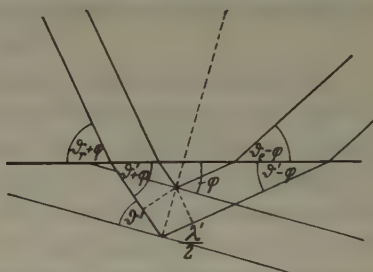


Fig. 2.

Fig. 1. Unsymmetrische Braggreflexion.

Fig. 2. Zur Berechnung der Abweichung vom Braggschen Gesetz bei unsymmetrischer Reflexion.

Aus der dynamischen Theorie wurde die Formel von Ewald auf den Fall der unsymmetrischen Reflexion erweitert (l. c. s. auch Abschn. c). Sie ergibt:

$$\Delta\vartheta = \delta(\operatorname{ctg}(\vartheta_0 - \varphi) + \operatorname{tg} \vartheta_0).$$

Eine kurze Umformung ergibt in der von uns gewählten Darstellungsweise das Verhältnis:

$$\frac{\Delta\vartheta}{\Delta\vartheta_{\text{sym}}} = \frac{1}{1 - \frac{\operatorname{tg} \varphi}{\operatorname{tg} \vartheta_0}}.$$

Natürlich wird nach dieser Formel das  $\Delta\vartheta$  ein anderes, wenn Eintritts- und Austrittsglanzwinkel vertauscht werden. Siegbahn schließt daraus, daß diese Behandlungsweise prinzipiell von der primitiven Überlegung verschieden sein müsse, obwohl beide Methoden im symmetrischen Fall zu einem übereinstimmenden Ergebnis führen. Denn für die Behandlung des Problems als eines Brechungsvorganges müsse es »selbstverständlich gleichgültig sein, wenn die Strahlrichtung umgekehrt wird«. Dabei ist aber übersehen, daß die Ewaldsche Formel nur die Abweichung  $\Delta\vartheta$ ,

des Eintrittsglanzwinkels betrifft, die verschieden ist von der des Austrittsglanzwinkels  $\Delta\theta_r$ , während Siegbahn offenbar die Abweichung der gesamten Strahlablenkung  $\theta_e + \theta_r$  vom Wert  $2\theta_0$  im Auge hat. Diese ist auch nach der Ewaldschen Behandlungsweise unabhängig vom Sinn der Strahlrichtungen<sup>1)</sup>, nämlich:

$$\frac{\Delta(\theta_e + \theta_r)}{2\Delta\theta_{\text{sym}}} = \frac{1}{2} \left( \frac{1}{1 - \frac{\text{tg } \varphi}{\text{tg } \theta_0}} + \frac{1}{1 + \frac{\text{tg } \varphi}{\text{tg } \theta_0}} \right).$$

Andererseits gibt auch die einfache Behandlungsweise für einen der beiden Winkel den Ewaldschen Ausdruck, was kurz hergeleitet werden möge:

Es sei (Fig. 2)  $\lambda'$  die Wellenlänge,  $\theta'$  der Glanzwinkel im Kristallinnern, so wird:

$$\sin \theta' = \frac{n \lambda'}{2d}.$$

Da andererseits definitionsgemäß:

$$\sin \theta_0 = \frac{n \lambda}{2d},$$

so wird:

$$\frac{\sin \theta'}{\sin \theta_0} = \frac{\lambda'}{\lambda} = \frac{1}{\nu} = 1 + \delta. \quad (1)$$

Außerdem gilt für die Brechung des Einfallsstrahls:

$$\frac{\cos(\theta_e - \varphi)}{\cos(\theta' - \varphi)} = \nu = 1 + \delta. \quad (2)$$

Aus diesen beiden Gleichungen läßt sich  $\theta_e$  unter Elimination von  $\theta'$  berechnen. Uns interessiert aber die Differenz  $\Delta\theta = \theta_e - \theta_0$ . Wir schreiben deshalb:

$$\cos(\theta_e - \varphi) = \cos(\theta_0 - \varphi + \Delta\theta) = \cos(\theta_0 - \varphi) - \Delta\theta \sin(\theta_0 - \varphi), \quad (3)$$

woraus:

$$\Delta\theta = \frac{\cos(\theta_e - \varphi) - \cos(\theta_0 - \varphi)}{\sin(\theta_0 - \varphi)}. \quad (4)$$

Elimination von  $\theta_e$  und  $\theta'$  aus (1), (2) und (4) und Umformung führt auf die Ewaldsche Formel.

## b) Integrales Reflexionsvermögen für den Mosaikkristall.

Dieses läßt sich bekanntlich für alle vorkommenden Fälle herleiten aus der bekannten Größe  $Q$ , dem integralen Reflexionsvermögen pro

1) Was Ewald an einer Stelle allerdings auch unberücksichtigt läßt, nämlich wo er zu dem Schluß kommt, daß bei spektrometrischen Messungen die Störungen durch die Abweichung vom Bragg'schen Gesetz dann auf ein Minimum beschränkt sind, wenn der Interferenzstrahl möglichst streifend austritt. Dies trifft nur zu für solche praktische Fälle, für die der Eintrittsglanzwinkel allein maßgebend ist, also etwa Doppelspektrometermessungen. Nicht aber bei photographischen Spektrometern jeder Art. Die Abweichung der Gesamtablenkung hat bei symmetrischer Reflexion ein Minimum und die Austrittsabweichung  $\Delta\theta_r$  ist gerade bei streifendem Eintritt am kleinsten.

Volumeinheit. Das integrale Reflexionsvermögen eines bestimmten reflektierenden Kristallvolumens  $V$  ist  $\bar{R} = Q \cdot V$ . Bei Reflexion an einer ebenen Kristalloberfläche ist das wirksame  $V$  durch den Absorptionskoeffizienten  $\mu$  bestimmt. Eine einfache Überlegung<sup>1)</sup> führt auf den Ausdruck für  $\bar{R}$ :

$$\bar{R} = \frac{Q}{2\mu} \left( 1 + \frac{\operatorname{tg} \varphi}{\operatorname{tg} \vartheta_0} \right),$$

der für  $\varphi = 0$  übergeht in den geläufigen Ausdruck für den symmetrischen Fall:

$$\bar{R}_{\text{sym}} = \frac{Q}{2\mu}.$$

Also:

$$\frac{\bar{R}}{\bar{R}_{\text{sym}}} = 1 + \frac{\operatorname{tg} \varphi}{\operatorname{tg} \vartheta_0}.$$

### c) Integrales Reflexionsvermögen für den Idealkristall.

Beim Idealkristall ist das integrale Reflexionsvermögen proportional der Winkelbreite  $\Delta$  des nach der dynamischen Theorie auftretenden Gebiets der Totalreflexion. Unter Berücksichtigung der Randgebiete auf beiden Seiten dieses Bereichs ist:

$$\bar{R} = \frac{4}{3} \Delta.$$

Wie sich  $\Delta$  mit  $\varphi$  ändert, ist am besten an der Dispersionsfläche im reziproken Gitter zu übersehen (Fig. 3).

Bezüglich tiefergehender Erklärung dieser Darstellungsweise auf bekannte Veröffentlichungen verweisend, sei hier nur folgendes rekapituliert:

Ein Wandern des »Anregungspunktes«  $P$  auf der Geraden  $LP$  (»Laue-Kugel«) ist identisch mit einer Änderung der Eintrittsrichtung, die durch den in einem (sehr weit entfernt zu denkenden) Punkt des reziproken Gitters endigenden Strahl  $e$  gegeben ist. Der Winkelbetrag der Richtungsänderung ist direkt proportional dem auf der Laue-Kugel durchlaufenen Weg. Im Laue-Punkt  $L$  ist  $\vartheta$  gleich dem gewöhnlichen Bragg'schen Winkel  $\vartheta_0$ . Vom Anregungspunkt  $P$  aus gewinnt man die erforderlichen Ausbreitungspunkte auf der Dispersionsfläche für die durch  $P$  vorgegebene Eintrittsrichtung als Schnittpunkte des von  $P$  auf die Kristalloberfläche gefällten Lots mit den Schalen der Dispersionsfläche. Befindet sich  $P$  in dem Gebiet zwischen  $A$  und  $B$ , so werden diese Schnittpunkte imaginär, dieses Gebiet ist das Totalreflexionsgebiet.

1) Für den symmetrischen Fall vorgeführt z. B. bei Ehrenberg, W., und Schäfer, K., Physik. Z. **33** (1932) 27.

Durch die Strecke  $LS$  ist die durch die obige (S. 96) Ewaldsche Formel beschriebene Abweichung der Mitte des Totalreflexionsgebietes vom Braggschen Winkel  $\vartheta_0$  gegeben. Hier interessiert uns jetzt die Breite  $AB$  dieses Gebiets. Es ist aber seine halbe Breite  $SB$  einfach gleich dem von der Tangente  $BB'$  auf der zu  $LP$  parallelen Asymptote abgeschnittenen Strecke  $OB'$ . Unsere Aufgabe lautet also: Bestimmung der Asymptotenabschnitte einer Hyperbeltangente gegebener Richtung. Denn durch den Winkel  $\varphi$  ist die Tangentenrichtung, nämlich als Winkel

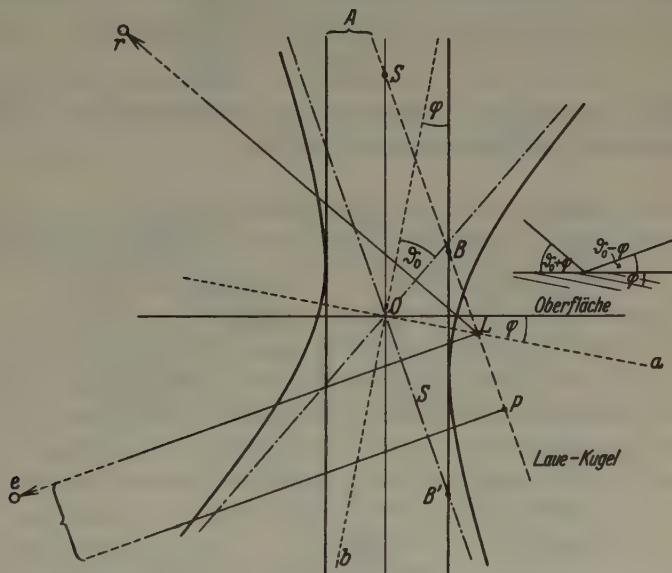


Fig. 3. Zur Berechnung des integralen Reflexionsvermögens für den Idealkristall bei unsymmetrischer Reflexion.

zwischen der imaginären Hyperbelachse und den die Grenze des Totalreflexionsgebiets bestimmenden Tangenten, gegeben.

Legen wir durch das Hyperbel-Achsenkreuz  $(a, b)$  ein Koordinatensystem, so wird die Hyperbel beschrieben durch die Mittelpunktsleichung. Außerdem ist:  $a/b = \operatorname{tg} \vartheta_0$ . Die Gleichung einer Tangente vorgegebener Richtung  $m (= -\frac{1}{\operatorname{tg} \varphi}$  in unserem Fall) lautet dann:

$$y = -\frac{x}{\operatorname{tg} \varphi} + \sqrt{\frac{a^2}{\operatorname{tg}^2 \varphi} - b^2} = -\frac{x}{\operatorname{tg} \varphi} + \frac{a}{\operatorname{tg} \varphi} \sqrt{1 - \frac{\operatorname{tg}^2 \varphi}{\operatorname{tg}^2 \vartheta_0}}.$$

Die Gleichung der Asymptote:

$$y = -\frac{b}{a} \cdot x.$$



Daraus Abszisse des Schnittpunkts:

$$x_1 = \frac{a \sqrt{1 - \frac{\operatorname{tg}^2 \varphi}{\operatorname{tg}^2 \vartheta_0}}}{1 - \frac{\operatorname{tg} \varphi}{\operatorname{tg} \vartheta_0}}$$

Wir suchen den Tangentenabschnitt  $s$  oder noch besser sofort sein Verhältnis  $s/s_{\text{sym}}$ . Dieses wird, da  $x_{1\text{sym}} = a$ :

$$\frac{s}{s_{\text{sym}}} = \frac{x_1}{a} = \frac{\bar{R}}{\bar{R}_{\text{sym}}} = \frac{\sqrt{1 - \frac{\operatorname{tg}^2 \varphi}{\operatorname{tg}^2 \vartheta_0}}}{1 - \frac{\operatorname{tg} \varphi}{\operatorname{tg} \vartheta_0}}.$$

Damit ist auch für den Idealkristall die Abhängigkeit des Reflexionsvermögens von der Unsymmetrie ermittelt.

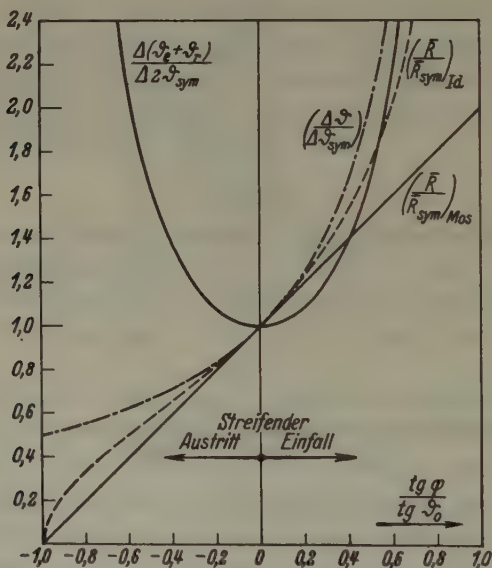


Fig. 4. Verlauf der verschiedenen Reflexionsgrößen in Abhängigkeit von der Unsymmetrie der Reflexion ( $\varphi$  = Winkel zwischen Netzebene und Oberfläche).

In Fig. 4 ist der Verlauf aller vier betrachteten Größen in Abhängigkeit von  $\frac{\operatorname{tg} \varphi}{\operatorname{tg} \vartheta_0}$  aufgetragen.

Von besonderem Interesse ist der wesentlich verschiedene Verlauf von  $R/\bar{R}_{\text{sym}}$  für den Mosaik- und für den Idealkristall. Während ersterer völlig geradlinig, symmetrisch um den Wert  $\frac{\operatorname{tg} \varphi}{\operatorname{tg} \vartheta_0} = 0$  vom Wert 0 bei

streifendem Austritt bis zum Wert 2 bei streifendem Eintritt ansteigt, zeigt der letztere bei streifendem Eintritt ein Anwachsen auf  $\infty$ . Außerdem ist sein Verlauf unsymmetrisch um den Wert  $\frac{\operatorname{tg} \varphi}{\operatorname{tg} \vartheta_0} = 0$ . Hat man somit an einem Kristall ein Paar von  $\bar{R}$ -Werten bei entgegengesetzten Strahlrichtungen gemessen, so führt bei einem Mosaikkristall eine einfache arithmetische Mittelung beider  $\bar{R}$ -Werte zu dem meist gesuchten Wert  $\bar{R}_{\text{sym}}$ , während für einen Idealkristall bei stärkerer Unsymmetrie der Reflexion die Mittelung einen erheblich höheren Wert als  $\bar{R}_{\text{sym}}$  ergeben kann. — Für kleine  $\frac{\operatorname{tg} \varphi}{\operatorname{tg} \vartheta_0}$  allerdings, also etwa bei kleinen Anschliff Fehlern eines Kristalls nach irgendeiner Netzebene, bis zu Werten von  $\frac{\operatorname{tg} \varphi}{\operatorname{tg} \vartheta_0} \approx \pm 0,2$  ändern sich die Größen  $\Delta\vartheta$ ,  $\bar{R}_{\text{Mos}}$  und  $\bar{R}_{\text{Id}}$  proportional, während die Gesamtablenkung  $\Delta(\vartheta_e + \vartheta_r)$  überhaupt unverändert bleibt.

## 2. Abhängigkeit des Reflexionsvermögens vom Strukturfaktor für den Idealkristall beim Grenzübergang zu kleinsten Strukturfaktoren.

Wir fassen im folgenden eine Röntgenreflexion unter geometrisch fest vorgegebenen Bedingungen und bei bestimmten Absorptionskoeffizienten  $\mu$  des Kristalls ins Auge. Variabel denken wir uns die Ladungsverteilung in der Einheitszelle, die Basis, und damit den Strukturfaktor  $F$  für diese Interferenzordnung, definiert als Streuamplitude der Einheitszelle, verglichen mit der eines einzelnen punktförmig in der Zelle konzentriert gedachten klassisch streuenden Elektrons. Und wir stellen uns die Frage: Wie ändert sich die reflektierte Intensität, das integrale Reflexionsvermögen  $\bar{R}$  mit  $F$  in den beiden Extremfällen, daß der Kristall ein Mosaik-, oder daß er ein Idealkristall ist?<sup>1)</sup>

Geläufig ist die Faustregel: Beim Mosaikkristall ist  $\bar{R}$  proportional  $F^2$ , beim Idealkristall proportional  $F$ . Folgendes sind die bekannten Formeln für  $\bar{R}$  bei symmetrischer Reflexion:

Mosaikkristall (Compton-Darwin):

$$\bar{R}_{\text{Mos}} = \frac{Q}{2\mu} = \frac{1}{2\mu} \cdot \left(\frac{1}{v}\right)^2 \cdot \lambda^3 \cdot \left(\frac{e^2}{mc^2}\right)^2 \cdot \frac{1 + \cos^2 2\vartheta}{2} \cdot F^2, \quad (1)$$

Idealkristall: (Darwin-Ewald):

$$\bar{R}_{\text{Id}} = \frac{8}{3\pi} \cdot \frac{1}{v} \cdot \lambda^3 \cdot \frac{e^2}{mc^2} \cdot \frac{1 + |\cos 2\vartheta|}{2} \cdot F. \quad (2)$$

1) Bei der nachfolgenden Untersuchung ist zwar  $F$  nicht variabel, aber unbekannt, und die Fragestellung lautet dann: welche Rückschlüsse lassen sich aus Meßwerten von  $\bar{R}$  auf  $F$  ziehen?

Eine Anwendung auf unseren Fall, der nur  $F$  als variabel voraussetzt, ergibt für  $\bar{R}_{\text{Mos}}$  parabolischen, für  $\bar{R}_{\text{Id}}$  geradlinigen Verlauf mit  $F$ . Irgendwo befindet sich somit ein Schnittpunkt, wo  $\bar{R}_{\text{Mos}} = \bar{R}_{\text{Id}}$  wird. Sollte hier-nach unterhalb desselben die allgemein geläufige Tatsache nicht mehr gelten, daß  $\bar{R}_{\text{Mos}}$  immer größer ist als  $\bar{R}_{\text{Id}}$ ? Hat dieser Schnittpunkt wirklich Realität oder verliert nicht vielleicht eine der Formeln bei so kleinen Strukturfaktoren ihre Gültigkeit?

Selbstverständlich muß letzteres bejaht werden. Denn was die Reflexion eines Idealkristalls von der eines sonst gleichen, aber unregelmäßig gebauten Kristalls unterscheiden kann, ist allein die Extinktion. Und diese, sowohl die primäre wie die sekundäre, kann sich keinesfalls intensitätssteigernd auswirken. Sie verursacht immer eine Intensitätsabnahme des Primärstrahls mit der Eindringtiefe die größer ist als die durch die Absorption allein bedingte, und außerdem einen Energieverlust des schon reflektierten Strahlanteils durch Zurückreflexion in den Primärstrahl.

Welche der beiden Kurven ist es aber, die versagt? Antwort: die gerade Linie für den Idealkristall. Sie vernachlässigt gerade das, was bei der Parabel eine maßgebende Rolle spielt, nämlich deren Parameter mitbestimmt, die Absorption. Solange diese Vernachlässigung nicht ins Gewicht fällt, ist ein Vergleich beider Formeln unbedenklich. Nicht mehr zulässig ist er aber dann, wenn durch die Vernachlässigung die Voraussetzungen der einen Formel wesentlich in Frage gestellt sind. Und dies ist für  $\bar{R}_{\text{Id}}$  bei kleinsten  $F$ -Werten tatsächlich der Fall:

Bekanntlich hat bei der Reflexion an einem Idealkristall die dynamische Wechselwirkung (primäre Extinktion) zwischen dem Primärstrahl und dem reflektierten Strahl zur Folge, daß der Primärstrahl nur bis zu einer beschränkten, durch die dynamische Theorie gegebenen Tiefe in den Kristall eindringen kann. Die Eindringtiefe ist umgekehrt proportional zu  $\bar{R}$ , also auch zu  $F$ . In normalen Fällen ist sie um ein Vielfaches kleiner als die größte, durch die Absorption bestimmte Eindringtiefe. Wird nun  $F$  und damit  $\bar{R}_{\text{Id}}$  so klein, daß die zur Ausbildung eines dynamisch abgeschlossenen Zustandes beanspruchte Eindringtiefe vergleichbar oder gar größer wird, als die Absorption zuläßt, so ist es wohl einleuchtend, daß sich der dynamisch abgeschlossene Zustand nicht mehr ungestört ausbilden kann. Die Formel setzt einen unendlich ausgedehnten Halbkristall voraus, der ihr durch die Absorption verweigert wird.

Wie läßt sich nun der wirkliche Verlauf von  $\bar{R}$  für kleinste  $F$  ermitteln? Es muß nach dem Vorstehenden erwartet werden, daß die rich-

tige Kurve mit abnehmendem  $F$  nach unten von der Geraden abbiegt und, immer unterhalb der Parabel bleibend, schließlich in der Nähe des Nullpunktes in diese einbiegt.

Zwei Wege bieten sich für die Ermittlung dieses Kurvenverlaufes.

Entweder: Man geht von unten aus. Für aller kleinste  $F$  kann die von der Absorption zur Verfügung gestellte Kristalldicke als so klein angesehen werden, daß sich für  $\bar{R}$  das Reflexionsvermögen kleiner Idealkristalle nach Darwin<sup>1)</sup> ansetzen läßt. Solange Extinktion vernachlässigt wird, gibt dies die Parabel (denn die Mosaikformel addiert ja einfach die Reflexionsintensitäten kleinster Idealkristalle). Mit zunehmendem  $F$  macht sich die primäre Extinktion bemerkbar gemäß der Darwinschen Formel:

$$\bar{R} = \bar{R}_{\text{Mos}} \cdot \frac{Tg\,mq}{mq}, \quad (3)$$

wobei  $m$  die Zahl der an der Reflexion beteiligten Netzebenen, d. h. die (hier durch die Absorption gegebene) Kristalldicke dividiert durch die Gitterkonstante,  $q$  das Reflexionsvermögen einer Netzebene (proportional  $F$ ) ist.  $\frac{Tg\,mq}{mq}$  ist kleiner als 1, d. h.  $\bar{R}$  bleibt hinter  $\bar{R}_{\text{Mos}}$  zurück und mündet für große  $F$  in eine Gerade, die allerdings um den Faktor  $3\pi/8$  steiler verläuft als die direkt aus der Formel für den Idealkristall sich ergebende. Doch ist für eine solche Näherungsformel auch nicht zu erwarten, daß sie bis zu so großen Werten von  $mq$  Gültigkeit behält.

Oder: Der andere Weg der Verbesserung von  $R_{1d}$  besteht darin, den Übergang von oben her zu beginnen, d. h. die Formel für den Idealkristall durch Berücksichtigung der Absorption nach Prins<sup>2)</sup>—Kohler<sup>3)</sup> zu verbessern. Dieser Weg dürfte noch zuverlässiger sein, denn er arbeitet ohne wesentliche Vernachlässigung und es ist kein Grund zu erkennen, weshalb die Prinssche Theorie nicht bis zu kleinsten  $F$ -Werten Gültigkeit behalten sollte.

#### Anwendung auf ein Beispiel: Diamant-(222).

Zur Veranschaulichung der Verhältnisse sind in Fig. 5 die sich nach obigen Überlegungen ergebenden Kurven für einen speziellen Fall, nämlich den in der folgenden Arbeit untersuchten des (222)-Reflexes von Diamant mit  $CuK_\alpha$ -Strahlung ( $1,54 \text{ \AA}$ ) dargestellt. Im folgenden noch kurz einige Worte über ihre Berechnung:

1) Darwin, C. G., Phil. Mag. **43** (1927) 800.

2) Prins, J. A., Z. Phys. **63** (1930) 477.

3) Kohler, M., Ann. d. Phys. **18** (1933) 265.



Für die Parabel und die Gerade ergibt Ausrechnung von Formeln (1) und (2) nach Einsetzen der richtigen Konstanten die Gleichungen:

$$\begin{aligned}\bar{R}_{\text{Mos}} &= 19,1 \cdot 10^{-6} F^2 \\ \bar{R}_{\text{Id}} &= 7,09 \cdot 10^{-6} F.\end{aligned}$$

Für die Berechnung der Korrekturen nach Formel (3) besteht hauptsächlich Unsicherheit, wie groß die von der Absorption begrenzte Kristalldicke anzusetzen ist. Eine vernünftige Möglichkeit dürfte sein, sie so anzusetzen, daß gleichviel der austretenden Strahlung aus kleinerer wie

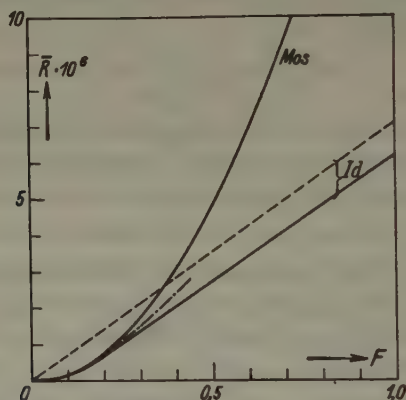


Fig. 5. Abhängigkeit des integralen Reflexionsvermögens  $\bar{R}$  vom Strukturfaktor  $F$  für den Mosaik-(Mos) und den Ideal-(Id) Kristall.

- Parabel für den Mosaikkristall.
- - - Idealkristall ohne Absorptionsberücksichtigung.
- . - Nach Darwins Theorie für kleine Idealkristalle.
- Untere ausgezogene Kurve: Absorbierender Idealkristall nach Prins-Kohler.

aus noch größerer Tiefe stammt. Der Absorptionskoeffizient von **Diamant** für  $\text{CuK}_\alpha$  ist  $\mu = 19 \text{ cm}^{-1}$ , die Halbwertsdicke  $0,36_s \text{ mm}$ . Unter Berücksichtigung des Hin- und Rückwegs der Strahlen und des schrägen Einfalls dürfte die »mittlere« reflektierende Dicke mit  $0,48 \text{ mm}$  ungefähr richtig angesetzt sein. Es ergibt sich dann:

$$mq = 2,30 \cdot F,$$

und für  $\bar{R}_{\text{Id}}$  der in Fig. 5 strichpunktiert eingetragene Verlauf.

Die Anwendung der Prins-Kohlerschen Theorie für den absor-

bierenden Idealkristall ist wesentlich erleichtert, seit F. Miller<sup>1)</sup> vereinfachte Formeln dafür mitgeteilt hat.

Nach Prins ist der Reflexionskoeffizient einer ebenen monochromatischen, auf den Kristall einfallenden Welle (in etwas veränderter Bezeichnungsweise und Normierung<sup>2)</sup>)

$$R = \left| \frac{1 + i \frac{B}{A}}{k - i \frac{\beta}{A} \pm \sqrt{\left(k - i \frac{\beta}{A}\right)^2 - \left(1 - i \frac{B}{A}\right)^2}} \right|.$$

Dabei ist  $k$  die Einfallsrichtung der Welle, so normiert, daß die Werte  $k = \pm 1$  die Grenzen des Totalreflexionsbereichs für den Fall ohne Absorption bezeichnen. — Das integrale Reflexionsvermögen ist aus obiger Formel herzuleiten als:

$$\bar{R} = \int_{-\infty}^{+\infty} R d\vartheta.$$

Die Bedeutung der Konstanten in der Formel ist die folgende:  $\beta$  ist ein normierter Absorptionskoeffizient,  $= \frac{\lambda}{4\pi} \mu$ .  $A$  und  $B$  sind so definiert, daß das Verhältnis  $\frac{A + iB}{\delta + i\beta}$  ( $\delta$  wieder = Brechungsindex - 1) gleich ist dem Verhältnis der um den Winkel  $2\vartheta_0$  abgelenkten zur unabgelenkten Streuamplitude (Absorption dabei als von phasenverschiebender Wirkung angesetzt).  $\delta$  ist für Diamant und  $CuK_\alpha = 41,3 \cdot 10^{-6}$ .  $\beta$  hat mit  $\mu = 49$  den Wert  $0,023 \cdot 10^{-6}$ . Da in unserem speziellen Fall die Streuung nur von der Tetraederform der  $C$ -Atome geliefert wird, d. h. von einem kleinen Teil der äußeren Elektronen, andererseits die den Imaginärteil der Streuamplitude bestimmende Absorption aber zum größten Teil auf Konto der  $K$ -Elektronen geht, kann angenommen werden, daß die unter  $2\vartheta$  gestreute Amplitude keinen Imaginärteil besitzt, daß also  $B = 0$  ist.  $A$  ist gleich  $\delta \cdot \frac{F}{Z}$  ( $Z$  = gesamte Elektronenzahl pro Einheitszelle)  $= 0,23_5 \cdot 10^{-6}$ .

Nach Miller ist die Ordinate des Maximums der Reflexionskurve

$$R_{\max} = \frac{(\sqrt{\beta^2 + A^2} - \sqrt{\beta^2 - B^2})^2}{A^2 + B^2}.$$

Für uns, da  $B = 0$ :

$$R_{\max} = \frac{(\sqrt{\beta^2 - A^2} - \beta)^2}{A^2}.$$

1) Siehe Miller, F., Phys. Rev. 47 (1935) 209.

2) Siehe Renninger, M., Z. Kristallogr. 89 (1934) 344.

Die Abszisse des Maximums ist:

$$k_0 = -\frac{B}{\beta \delta} \cos^2 2\vartheta_0.$$

Das heißt in unserem Fall:  $k_0 = 0$ . Also verliert die Prinssche Kurve in dem hier vorliegenden Fall  $B = 0$  ihre bekannte unsymmetrische Form.

Wenn nun für etwa zwei  $F$ -Werte außer  $R_{\max}$  noch einige weitere Ordinatenwerte der Prinsskurve bestimmt werden zwecks Gewinnung eines Bildes über die Kurvenform, so genügen im übrigen die  $R_{\max}$ -Werte, um die Abweichung des integralen Reflexionsvermögens von den Werten ohne Absorption (nach Gl. (2)) für jedes  $F$  ungefähr abzuschätzen und dadurch den in Fig. 5 wiedergegebenen Kurvenverlauf zu ermitteln.

Die Übergangskurven sind nur für die Polarisationsrichtung mit  $\perp$  zur Einfallsebene schwingendem elektrischen Vektor berechnet. Der Beitrag der anderen Komponente ist bei der nahezu rechtwinkligen Ablenkung ( $2\vartheta = 97^\circ$ ) zu klein, als daß er den Verlauf der Übergänge wesentlich beeinflussen könnte.

Quantitative Übereinstimmung der beiden Extrapolationen kann natürlich nicht erwartet werden. Jedenfalls zeigt sich, daß wenigstens qualitativ beide den Übergang zwischen Gerade und Parabel gleichartig herstellen. Außerdem rührt ein Teil der Abweichung auch daher, daß bei der von oben her extrapolierten Kurve auch in ihrem oberen Teil die Absorption berücksichtigt ist, deren Einfluß zwar prozentual mit zunehmendem  $F$  abnimmt, die aber doch einen ungefähr konstanten Differenzbetrag aufrechterhält.

Die in Vorstehendem mitgeteilten Überlegungen sind zum Teil das Endergebnis einer Reihe anregender Diskussionen mit Herrn Professor Dr. P. P. Ewald, wofür auch hier bester Dank zum Ausdruck kommen soll.

z. Z. Berlin-Charlottenburg, Mai 1937.

(Jetzt Forschungslaboratorium Oppau der I. G.-Farbenindustrie A.G., Ludwigshafen/Rh.)

Eingegangen am 4. Juni 1937.

# Röntgenometrische Beiträge zur Kenntnis der Ladungsverteilung im Diamantgitter.

Von M. Renninger, Ludwigshafen/Rh.

Der Strukturfaktor  $F$  für den »verbotenen« (222)-Reflex des Diamanten wird mittels Einkristall-Intensitätsmessungen mit  $\text{CuK}_\alpha$ -Strahlung in einen Wertebereich von 1,1 bis 2,7 (Elektronen/Einheitszelle) ( $F_{000} = 48 \text{ El./Z}$ ) eingeschlossen und gezeigt, daß als wahrscheinlichst richtiger Wert die untere Grenze dieses Bereichs zu gelten hat. Gegenüber einer früheren Angabe des Verf. hat sich dieser experimentelle Wert um mehr als die Hälfte reduziert, da sich die damaligen Ergebnisse durch eine an anderer Stelle mitgeteilte Wechselwirkungserscheinung, die »Umweganregung«, als gefälscht erwiesen haben. Er liegt immer noch um nahezu den Faktor 4 höher als derjenige, der aus einer wellenmechanischen Berechnung der Ladungsverteilung im Diamantgitter von Ewald und Hönl folgt. — Außerdem wird festgestellt, daß der in ähnlicher Weise »verbotene« Reflex (622) nicht auftritt mit einer von der vorliegenden Meßempfindlichkeit erreichbaren Intensität. Dies bedeutet, daß seine Intensität bei  $\text{MoK}_\alpha$ -Strahlung nicht größer sein kann als ungefähr  $1/100$  derjenigen von (222), woraus für den (622)-Strukturfaktor (unter Berücksichtigung der Winkelfaktoren) folgt, daß er kleiner sein muß als  $\sim 0,2$  (Elektronen/Zelle).

## 1. Einleitung.

Die elektrische Ladungsverteilung im Kristallgitter des Diamanten ist von besonderem Interesse, vor allem weil das Auftreten der (222)-Interferenz auf Tetraedersymmetrie der C-Atome hinweist.

Vor kurzem führten wellenmechanische Ansätze für eine Berechnung der Ladungsverteilung Ewald und Hönl<sup>1)</sup> zu dem Ergebnis, daß zwischen je zwei benachbarten C-Atomen sich eine Ladungsansammlung befinden soll, die zur Erzeugung der Tetraedersymmetrie der Atome, des verbotenen Reflexes genügen würde. Die von Ewald und Hönl errechnete Mächtigkeit und Verteilung der Ladungsansammlung führt auf einen Strukturfaktor  $F$  für (222) von 0,29 (Elektronen/Einheitszelle). (Bezüglich Definition von  $F$  sei auf den II. Teil der unmittelbar voranstehenden Mitteilung des Verfassers<sup>2)</sup> verwiesen.)

Da experimentell über die Stärke des (222)-Reflexes bisher nur sehr unsichere und widersprechende Ergebnisse<sup>3)</sup> vorliegen, wurde bei den im folgenden mitzuteilenden Intensitätsmessungen an Diamanteinkristallen

1) Ewald, P. P., und Hönl, H., Ann. Physik **25** (1936) 281 und **26** (1936) 673.

2) S. 95, künftig mit »Ü. I.« zitiert.

3) Bragg, W. H., Proc. phys. Soc. (London) **33** (1921) 304; A. Armstrong, Physic. Rev. **34** (1929) 1115; M. Ponte, Phil. Mag. **36** (1927) 195.



eine möglichst genaue Ermittlung des Strukturfaktors  $F_{222}$  angestrebt.

Eine kurze Mitteilung über erste Ergebnisse dieser Versuche ist schon an anderer Stelle erfolgt<sup>1)</sup>. Inzwischen führten weitere Versuche einer Verschärfung der Ergebnisse zur Aufdeckung einer neuartigen Wechselwirkungserscheinung, der »Umweganregung«<sup>2)</sup>, durch die stark gestört sich die früheren Messungen erwiesen, so daß eine vollständige Neumessung in allen Teilen unter bewußter Vermeidung von »Umweganregung« notwendig wurde.

## 2. Plan der Versuche.

Die Schwierigkeiten der Verwertung der gemessenen Intensitäten sollten gemäß dem früheren Plan durch folgende Maßnahmen überwunden werden:

1. Vergleichende Messungen an mehreren Kristall Exemplaren und an weiteren Reflexordnungen außer (222) zwecks Gewinnung eines Einblicks in die Kristallwachstumsgüte und damit Entscheidung der Frage, ob die Ideal- oder Mosaikkristallformel geeigneter ist, aus der Intensität auf den Strukturfaktor  $F$  zurückzuschließen.

2. Absolute, nicht nur relative Intensitätsmessungen. Dadurch weitere Vergleichsmöglichkeiten mit den theoretischen Extremfällen, dem »Idealkristall« und dem »idealen Mosaikkristall« und auf diese Weise weiterhin präzisierete Anhaltspunkte über die Wachstumsgüte.

3. Ausschaltung undefinierter Einflüsse der Kristallform auf die Intensitäten durch Arbeiten mit Bragg-Reflexionen an ausgedehnten ebenen Kristallflächen. Solche Flächen sind bei Diamanten nicht gerade leicht zu finden, aber dank dem Entgegenkommen der Firma Joh. Urbanek, Frankfurt/Main standen einige Steine mit ausgebildeten Oktaederflächen von 10—20 mm<sup>2</sup> zur Verfügung. Diese immerhin beschränkte Kristallgröße verlangte andererseits eine Beschränkung auf weiche Strahlung ( $Cu-K_\alpha$ ) zwecks Erfüllung der notwendigen Voraussetzung, daß ausschließlich an der untersuchten Fläche Strahlen ein- und austreten.

Die früheren Messungen von Sir William Bragg (l. c.) sind nur Relativmessungen; wegen des unberechenbaren Einflusses der Kristallform, der Wachstumsgüte und der sicher vorhandenen Umweganregung können Schlüsse auf den (222)-Strukturfaktor aus diesen Messungen kaum gezogen werden. Miß Armstrong (l. c.) findet an Pulver einen  $F$ -Wert vom 20fachen des obigen theoretischen Werts von Ewald-Hönl,

1) Renninger, M., Physik. Z. **36** (1935) 834.

2) Renninger, M., Z. Physik **106** (1937) 141.

während vorher Ponte (l. c.) die (222)-Interferenz bei ähnlichen Messungen, ebenfalls an Pulver, überhaupt nicht feststellen konnte<sup>1)</sup>.

### 3. Experimentelle Einzelheiten.

Die endgültigen Messungen erfolgten an drei verschiedenen Steinen mit ausgebildeten Oktaederflächen — denselben, an denen die vorläufigen Ergebnisse der ersten Mitteilung gewonnen sind:  $D_1$  mit ovaler, schön ebener Spaltfläche von  $3 \times 6$  mm,  $D_4$ , einem unregelmäßig geformten Stein mit einer sehr unebenen natürlichen Wachstumsfläche, von der aber jetzt für die endgültigen Versuche ein Stück  $3 \times 4$  mm eben angeschliffen worden ist,  $D_5$ , einem fast regulär gewachsenen Oktaeder von etwa 10 mm Spitzenhöhe mit acht fast gleich schönen ebenen dreieckigen Wachstumsflächen.

Da nur Oktaederflächen zur Verfügung standen, kamen für die Messung in erster Linie die Oktaederreflexe in Frage. Von ihnen tritt aber bei der Wellenlänge von  $CuK_\alpha$  (1,539 Å) nur noch (111) neben (222) auf. Zwecks Gewinnung möglichst umfassender Vorstellungen über die Wachstumsgüte wurde deshalb bei den neuerlichen Messungen als weitere Ordnung noch (311) herangezogen, ebenfalls in (wenn auch unsymmetrischer) Bragg'scher Reflexion an den schräg zu den Netzebenen stehenden Oktaederflächen.

Aufgabe war also: das »integrale Reflexionsvermögen«  $\bar{R}$  — als einziges exakt definierbares Maß für die Intensität von Röntgeninterferenzen — an den verschiedenen Kristall-exemplaren für die 3 Ordnungen (111), (311) und (222) zu messen.

Die Meßanordnung war folgende<sup>2)</sup>: Die von der Röntgenröhre austretende Strahlung wird an einem in Reflexionsstellung feststehenden Calcitkristall monochromatisiert<sup>3)</sup>. Der reflektierte Strahl, Primärstrahl für den zu untersuchenden Diamanten, geht durch die Achse eines zweiten, mikrometrisch drehbaren Kristalltischs und in dieselbe Achse ist jeweils auch die Diamantfläche justiert. Durch eine rechteckige Bleiblende dicht

1) Die von Armstrong mitgeteilte Intensität scheint allerdings der Ponteschen Meßempfindlichkeit nicht mehr zugänglich gewesen zu sein, da die Intensität sämtlicher von Ponte gemessenen Ordnungen über dem von Armstrong für (222) angegebenen Wert liegt.

2) Das benützte (Doppel)-Spektrometer wurde schon früher beschrieben (Z. Kristallogr. 89 (1934) 344 und Fußnote 1, S. 108.

3) Calcit deshalb, weil bei ihm die Ordnung (200) vom Strukturfaktor stark benachteiligt ist, so daß ein störender Anteil von Strahlung der halben Wellenlänge aus dem Kontinuum, die in 2. Ordnung zusammen mit der in 1. Ordnung reflektierten  $CuK_\alpha$ -Strahlung mitreflektiert werden kann, weniger zu befürchten ist.

vor letzterer wird der monochromatisierte Primärstrahl auf einen definierten Querschnitt begrenzt.

Die gesamte reflektierte Energie kommt in der unter dem Ablenkungswinkel  $2\vartheta$  feststehenden Ionisationskammer zur Messung, während der Kristall langsam von einer an einem Arm angreifenden Mikrometerspindel durch den Reflexionswinkelbereich gedreht wird mit Hilfe eines kleinen Synchronmotors für Zeitlaufwerke (A.E.G.). Die Drehgeschwindigkeit kann nach Bedarf variiert werden zwischen den Werten  $10''$  und  $5000''$ /Zeitminute durch eine Stahldrahtübersetzung zwischen der einmal minütlich umlaufenden Motorachse und zwei wahlweise verwendbaren Antriebsspindeln von verschiedener Ganghöhe und Achsenentfernung. Die Ionisationsströme werden mit einer Philips-Elektrometer-Triode gleichstromverstärkt und galvanometrisch registriert. Durch Verwendung eines gleichartigen Synchronmotors für den Antrieb des Registrierschlittens ist die Kupplung zwischen Kristalldreh- und Registriergeschwindigkeit streng definiert trotz völliger mechanischer Trennung zwischen Spektrometer und Registrierschlitten, also unabhängiger Beweglichkeit beider. Aufgezeichnet wird somit jeweils die reflektierte Leistung in Abhängigkeit von der Kristallstellung, d. h. Reflexionskurven mit streng winkelproportionalem Abszissenmaßstab.

Wichtig ist, daß nicht nur der Primärstrahl völlig von der Fläche, an der gemessen werden soll, aufgefangen wird, sondern auch praktisch die gesamte reflektierte Strahlung zu derselben Fläche wieder austritt. Wie dies erreicht wurde, mag kurz gestreift werden:

Die Absorptions-Halbwertsdicke des Diamanten beträgt für  $\text{CuK}_\alpha$  0,365 mm. Setzt man den ungünstigsten Extremfall voraus, daß nur die Absorption, nicht auch Extinktion die Eindringungstiefe der Strahlen in den Kristall begrenzt und verlangt man, daß die Intensitätsfälschung infolge der unvollständigen Erfüllung der obigen Bedingung nicht größer sein darf als  $\sim 1\%$ , so folgt daraus die Forderung, daß alle etwa zu anderen Flächen als der untersuchten Oktaederfläche des Kristalls austretende Strahlenergie weniger als  $1/100$  der insgesamt austretenden Energie betragen muß. Dies ist, wie nähere Überlegung sofort zeigt, hinreichend erfüllt, wenn bei der Reflexion immer die in Fig. 1 dargestellten Verhältnisse herrschen, d. h. wenn die dort rechtsseitige Grenze des vom Primärstrahl  $J_0$  getroffenen Oberflächenbereichs überall, d. h. in ihrer ganzen Höhe mehr als etwa 1 mm vom rechten Rand der untersuchten Fläche, entfernt ist. Also muß der Kristall im allgemeinen, damit seine Größe hierfür ausreicht, auf dem Drehtisch so justiert werden, daß der durch die Drehachse gehende Primärstrahl möglichst nahe am linken Rand

auf die Fläche auftrifft. Praktisch geschieht dies folgendermaßen: Mit Hilfe eines genau auf die Kristalldrehachse ausgerichteten horizontalen Mikroskops wird die als Auftreffpunkt des Primärstrahls vorgesehene Stelle des Kristalls in die Drehachse justiert, was bei Drehung des Tisches leicht erkennbar ist. In der Abbildungsebene des Mikroskopokulars befindet sich außer einem Fadenkreuz ein in Zelluloid geritztes Rechteck, das bei der Durchsicht sich auf den Kristall projiziert und dort genau den vom Primärstrahl getroffenen Oberflächenteil anzeigt. So ist jederzeit eine Kontrollmöglichkeit für die obige besonders wichtige Bedingung gegeben. Reichlich erfüllen ließ sie sich durchweg für (222), für das allein ja auch größtmögliche Genauigkeit angestrebt wurde. Doch auch bei den anderen Reflexen, die eigentlich nur eine überschlägige Messung erforderten, sind etwaige Fehler infolge von Verstößen hiergegen mit Sicherheit kleiner als 5%.

Zur Justierung des Primärstrahls durch die Achse des Kristalltisches, wurde ungefähr in diese Achse an Stelle des Kristalls eine Metallkante angebracht, dann die Ionisationskammer in die Richtung des Primärstrahls gedreht und der an der Metallkante vorbeigehende Anteil des Primärstrahls gemessen. Nun wird die den Primärstrahl begrenzende Bleiblenne so lange verschoben, bis die Metallkante den gleichen Bruchteil des Primärstrahls an sich vorbeiläßt, gleichgültig ob sie die linke oder — bei der um  $180^\circ$  dagegen gedrehten Stellung des Kristalltisches — die rechte Seite des Strahls abschirmt.

Wesentlich neu hinzugekommen ist gegenüber der früheren Mitteilung<sup>1)</sup> die Notwendigkeit besonderer Vorsichtsmaßregeln, daß die gemessene Reflexionsintensität ausschließlich von der Interferenz der jeweils untersuchten Ordnung herrührt. Die schon in der Einleitung erwähnte Erscheinung der »Umweganregung« hat nämlich zur Folge, daß die reflektierte Intensität unter bestimmten Einfallszazimuten ein Vielfaches der eigentlich interessierenden Intensität betragen kann, und zwar unter solchen Azimuten, unter denen der Primärstrahl außer der

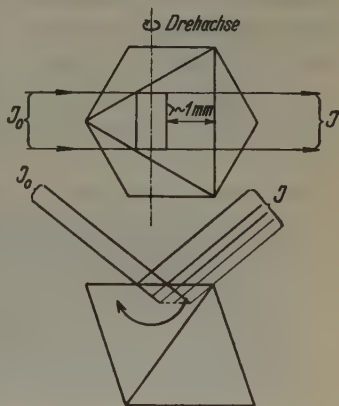


Fig. 4. Kristalljustierung.

1) FuBn. 4, S. 408.



»Haupt«-Ordnung noch eine weitere »Neben«reflexion anregt. Dieser Nebenreflex kann als zweiter Primärstrahl wirken für eine dritte Interferenz, deren Ordnungstriple gegeben ist durch die Differenz zwischen den Indextriplets von Haupt- und Nebenreflex. Diese zusätzliche Reflexion wirft vom Nebenreflex Energie in die Richtung des Hauptreflexes, und wenn derselbe wie der uns interessierende (222)-Reflex eine vom Strukturfaktor stark unterdrückte Ordnung ist, so kann er auf dem »Umweg« über den Nebenreflex eine beträchtliche Verstärkung erlangen, die sich sehr störend äußern kann, wenn das direkte Reflexionsvermögen für den Hauptreflex ermittelt werden soll. In der Tat haben solche Störungen, die sich zunächst in einem auffallenden Mangel an Reproduzierbarkeit der Intensitätsmessungen äußerten, zur Aufdeckung jener Erscheinung geführt.

In Fig. 2 ist eine der Registrierungen wiedergegeben in der die Azimutabhängigkeit des Reflexionsvermögens direkt registriert ist. Nähere Einzelheiten sind der Veröffentlichung über diesen Gegenstand<sup>1)</sup> zu ent-

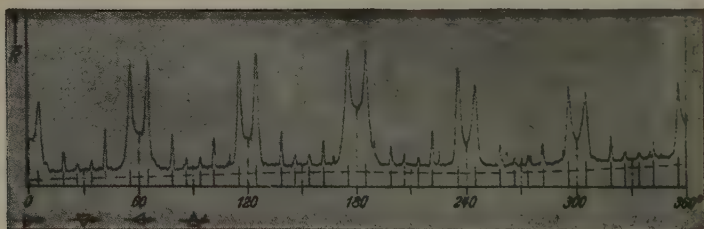


Fig. 2. Beispiel für Umweganregung. Registrierung des (222)-Reflexionsvermögens von  $\text{Cu-K}\alpha$  in Abhängigkeit vom Einfallszazimut.  
- - - - Nullwert des Reflexionsvermögens.

nehmen. Jedenfalls zeigt die Registrierung deutlich, daß zur Messung der »eigentlichen« (222)-Intensität sorgfältige Einstellung eines Einfallszazimuts notwendig ist, das garantiert außerhalb des Einflußbereichs der Maxima liegt. Die in Fig. 1 gezeichneten Verhältnisse entsprechen einem Einfallszazimut  $n \cdot 60^\circ$  in Fig. 2. Man sieht also, gerade eine solche Kristalljustierung ist nicht angängig, denn deren Azimut liegt in bedenklicher Nähe der höchsten Paare von Intensitätsmaximis, in dem durch Überlappung erhöhten Zwischengebiet zwischen diesen. Gerade in diesem Azimutgebiet sind aber die früheren Messungen ausgeführt worden, da die Kristalle immer in möglichst symmetrischen Stellungen auf dem Kristall-

1) Fußn. 2, S. 108.

tisch justiert worden waren. Jene Messungen sind also offenbar unbrauchbar. Für die neuen Messungen wurde jetzt als vermutlich »ungefährlichstes« Azimut ein solches von  $n \cdot 60 \pm 12\frac{1}{2}^\circ$  gewählt, d. h. ein in Fig. 2 zwischen den höchsten und den mittelhohen Maximis liegendes. Die Einstellung erfolgte mit Hilfe einer geteilten Kreisscheibe, auf die der Kristall gekittet war, ausgehend vom Azimut eines der Maxima.

Strahlungsquelle war eine Metalix-Strichfokusröhre von C. H. F. Müller, arbeitend an Gleichspannung. Die für die Messung der verschiedenen Reflexe notwendige Variationsmöglichkeit für die Primärstrahlintensität wurde durch Variation der Emission bei der im allgemeinen immer gleich großen Spannung von 35 kV erreicht.

Das »integrale Reflexionsvermögen«  $\bar{R}$ , das jeweils zu ermitteln war, ist bekanntlich definiert als der über den Reflexionswinkelbereich integrierte Reflexionskoeffizient  $R$  eines auf den Kristall einfallenden Strahls von kleinem (aber nicht notwendig unendlich kleinem) Winkeldivergenz- und Wellenlängenbereich, wobei  $R$  das Verhältnis von reflektierter zu auffallender Leistung. Hiernach kann die Gewinnung der gesuchten  $\bar{R}$ -Werte in der Weise geschehen, daß die Fläche  $f$  der beim Durchdrehen des Kristalls durch den Reflexionswinkelbereich sich aufzeichnenden »Reflexionskurve« (reflektierte Leistung in Abhängigkeit vom Drehwinkel) dividiert wird durch die außerdem zu ermittelnde vom einfallenden Strahl mitgeführte Leistung  $J_0$ . Zur Messung der letzteren wird der Kristall aus dem Weg des Primärstrahls herausgeklappt und dieser direkt von der in seine Richtung gedrehten Ionisationskammer aufgefangen. Seine Intensität wird jeweils vor und nach der Registrierung einer Reflexionskurve auf demselben Registrierblatt ein Stück weit mit aufgezeichnet (s. Figg. 3 und 4). Da sie im allgemeinen vielfach größer ist als die reflektierte Intensität (die Ordinaten der Reflexionskurve), muß sie sich in einem genau definierten Maße schwächen lassen. Dies wurde ermöglicht mit Hilfe eines rotierenden Sektors, einer Metallscheibe, aus der genau bemessene Winkelbeträge ausgeschnitten waren. Bei der geringen Welligkeit der an der Röhre liegenden Spannung waren Fehler durch stroboskopische Wirkungen dieses Sektors nicht zu befürchten.

#### 4. Meßergebnisse.

Fig. 3 zeigt das Beispiel einer zweimaligen Registrierung von (222) am Diamant  $D_5$ . Die beiden Maxima sind die Komponenten des  $\text{CuK}_\alpha$ -Dupletts. Ihr Winkelabstand ist gegeben durch die Differenz der Dispersionen von Monochromatorkristall (Calcit [400]) und der Diamantreflexion (beide Ablenkungen erfolgen in entgegengesetzter Richtung).

Die Kurven lassen die verhältnismäßig ausgezeichnete Güte des Diamanten  $D_5$  erkennen. Inwieweit allerdings die Reflexionsschärfe sich der des Idealkristalls nähert, läßt sich nicht entscheiden, da das Maß der Kurvenschärfe mitbedingt ist durch die Reflexionsschärfe des Monochromators und durch die natürliche Breite der Spektrallinien. Die Halbwertsbreite des  $\alpha_1$ -Maximums in Fig. 3 ist etwa 20% größer als die experimentell bestimmte natürliche Halbwertsbreite von  $\text{CuK}_\alpha^1$ ). Die wirkliche Reflexionsschärfe unseres Diamanten ließe sich doppelspektrometrisch bestimmen, wenn noch ein zweiter gleichartiger Kristall zur Verfügung stände.

Zum Vergleich gibt Fig. 4 eine entsprechende Registrierung von (222) an dem schlechten Diamanten  $D_4$ . Hier erfolgte die Kristalldrehung un-

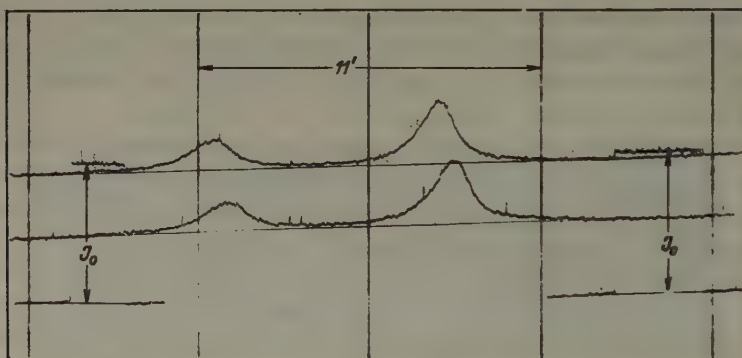


Fig. 3. Beispiel einer Reflexionskurve an  $D_5$  (222). Die vertikalen Linien sind Lichtmarken, deren Abstand jedesmal eine Viertelsumdrehung der die Kristalldrehung antreibenden Mikrometerspindel bezeichnet.

gefähr zehnmal rascher, d. h. der Abszissenmaßstab ist zehnmal kleiner. Man sieht, eine Auflösung des  $K_\alpha$ -Dupletts ist bei diesem Kristall nicht entfernt vorhanden, die Reflexionswinkelbreite erstreckt sich über ein Vielfaches des Duplettabstands.

Die Flächen  $f$  der Reflexionskurven wurden direkt auf den Registrierblättern (Format  $9 \times 18$  cm) planimetriert, was trotz der mitunter ziemlich geringen Größe der Kurven mit Hilfe eines empfindlichen Polarplanimeters (Ott, Kempton) mit ausreichender Genauigkeit möglich war. Sind die Flächen  $f$  ( $\text{cm}^2$ ) und die  $J'_0$  (cm) aus den Registrierblättern entnommen, so wird unter Zuhilfenahme des jeweils benützten Reduktionsfaktors  $\alpha$

1) Parrat, L. G., Physic. Rev. 44 (1933) 695.

des rotierenden Sektors und des Abszissenmaßstabs  $\omega$  (absolute Winkleinheiten/cm):

$$\bar{R} = \frac{\omega \cdot f}{J'_0/\alpha} = \alpha \cdot \omega \cdot \frac{f}{J'_0}.$$

Bei (311) ist noch die Besonderheit zu berücksichtigen, daß die reflektierenden Netzebenen schräg zur Oberfläche stehen, und zwar beträgt der Winkel  $\varphi$  (s. »Ü. I.«)  $29^\circ 30'$ . Der Glanzwinkel  $\vartheta_0$  für (311) ist  $45^\circ 49'$ , so daß  $\text{tg } \varphi / \text{tg } \vartheta_0 = 0,55$ . Es wurde, wie in »Ü. I.« S. 101 erwähnt, jeweils ein Wertepaar für  $\bar{R}$  aufgenommen unter den beiden um  $180^\circ$  auseinanderliegenden Eintrittsazimuten, für die der Eintrittsglanzwinkel mit der

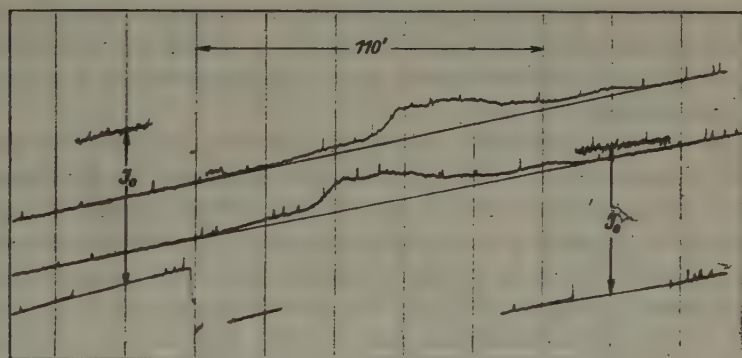


Fig. 4. Beispiel einer Reflexionskurve an  $D_4$  (222).

Oberfläche  $\vartheta_0 + \varphi$  und  $\vartheta_0 - \varphi$  beträgt. Nach »Ü. I.« Fig. 4 ist dann das theoretisch zu erwartende Verhältnis der beiden Werte 0,29 für Mosaikkristalle und 0,29<sub>5</sub> für Idealkristalle. Beim ersteren ergibt sich das gesuchte  $\bar{R}_{\text{sym}}$  als arithmetisches Mittel aus den beiden Meßwerten, bei den letzteren ist das arithmetische Mittel höher und muß um 16% erniedrigt werden.

Die Meßergebnisse für die  $\bar{R}$ , die einzelnen Angaben jeweils schon gemittelt aus mehreren Einzelmessungen, sind in Tabelle I zusammengestellt. Für (311) sind in dieser Tabelle außer den jeweiligen beiden Einzelwerten bei umgekehrten Strahlrichtungen deren Mittelwerte angegeben und in einer weiteren Spalte die wahrscheinlichsten Werte für  $\bar{R}_{\text{sym}}$ .  $D_4$  ist zweifellos in einem Maße Mosaikkristall, daß  $\bar{R}_{\text{sym}}$  mit dem Mittelwert übereinstimmt. Bei  $D_1$  und  $D_5$  ist fraglich, inwieweit sie speziell bezüglich dieses Punktes dem Idealkristall näher liegen. Es wurde bei der Umrechnung in summarischer Weise so vorgegangen, daß die Korrektur an dem arithmetischen Mittelwert in einem Betrag zwischen den



Tabelle I. Meßergebnisse für  $\bar{R}$ .

	$\bar{R} \cdot 10^6$					
	(111) $\vartheta_0 = 21^\circ 59'$	(311) $\vartheta_0 = 45^\circ 59', \quad \varphi = 29^\circ 30'$			(222) $\vartheta_0 = 48^\circ 30'$	
		Eintritt $\vartheta_0 = \varphi$	Eintritt $\vartheta_0 + \varphi$	Mittel		
$D_4$	822	267	111,6	189	189	2,38
$D_1$	314	138,0	40,7	89,3 <sub>5</sub>	86,5	2,17
$D_6$	65,0	28,3	8,30	18,3	16,5	1,79

Extremwerten 0 und 16% angesetzt wurde, der der ungefähren Lage (in logarithmischem Maßstab) des  $\bar{R}$ -Meßwertes zwischen den beiden theoretischen extremen  $\bar{R}$ -Werten für Ideal- und Mosaikkristall (s. nächste Ziff.) entspricht.

Eine weitere Korrektur, die angebracht werden mußte, hat ihren Grund in der Tatsache, daß durch den Monochromator die einfallende Strahlung teilweise polarisiert ist, während die theoretischen Formeln unpolarisierte Strahlung voraussetzen. Diese Korrektur ist früher<sup>1)</sup> näher besprochen. Hier mag die Angabe genügen, daß sie eine Erniedrigung der Meßwerte verlangt von 2%, 6%, 6% für die Reflexe (111), (311), (222), wenn der Kristall als Mosaikkristall, von 1%, 5½% und 4½%, wenn er als Idealkristall vorausgesetzt wird. In beiden Fällen ist der Vormonochromator als ideal vorausgesetzt, was bei der Güte des verwendeten Calcits sicher gerechtfertigt ist. Etwaige Abweichung auch des Monochromators vom Idealbau würde die Korrektur noch weiterhin erhöhen. Auch diese Polarisationskorrekturen sind an den in Tabelle I enthaltenen Werten schon angebracht, nach denselben Gesichtspunkten zwischen Ideal- und Mosaik-Grenzfall interpoliert wie bei der Korrektur für die Unsymmetrie.

Der Anschliff des Kristalls  $D_4$  weicht um einige Grade von der Richtung der Oktaederebene ab, und zwar in dem Sinne, daß der Winkel  $\varphi$  mit der (311)-Ebene zu klein ist. Dies ist der Grund für das bei diesem Kristall vom theoretischen ziemlich stark abweichende Verhältnis der beiden  $R$ -Werte. Natürlich mußten wegen dieses Anschlifffehlers bei diesem Kristall auch für (111) und (222) Paare von Meßwerten in 2 um 180° auseinanderliegenden Einfallsazimuten aufgenommen werden. Aus diesen Paaren ist in Tabelle I schon jeweils nur der Mittelwert eingetragen.

1) Z. Krist. 89 (1934) 344.

### 5. Vergleich mit den theoretischen Extremfällen.

Es ist nun die zu einem Vergleich der gewonnenen Meßwerte mit der Theorie notwendige Basis zu schaffen. Bekanntlich liegen die Reflexionseigenschaften realer Kristalle immer irgendwo zwischen 2 Extremfällen, die allein der Theorie einwandfrei zugänglich sind, nämlich dem des extrem gut gewachsenen Kristalls, des »Idealkristalls (perfect crystal)« einerseits und dem des extrem<sup>1)</sup> fehlerhaft gewachsenen, des »idealen Mosaikkristalls« (ideal imperfect crystal) andererseits. Beim Idealkristall ist die Wechselwirkung zwischen den Interferenzstrahlen und dem Primärstrahl beherrschend für die Reflexionsvorgänge, beim Mosaikkristall ist sie als vernachlässigbar gering vorausgesetzt. Die in dem uns interessierenden Fall symmetrischer Bragg-Reflexion geltenden Formeln für den Mosaikkristall und für den Idealkristall sind in »Ü. I.« (S. 104) wiedergegeben. Wie dort schon diskutiert, vernachlässigt die »Ideal«-Formel die Absorption. Der Absorptionseinfluß läßt sich berechnen mit Hilfe der von Prins<sup>2)</sup> und später allgemeiner von Kohler<sup>3)</sup> gegebenen Theorie für den absorbierenden Idealkristall, die im allgemeinen den  $\bar{R}$ -Wert nur geringfügig ändert gegenüber der einfachen Formel, vor allem bei leichtatomigen Kristallen, stärkeren Reflexen und härterer Strahlung. Da Diamant extrem leichtatomig ist, kann für die beiden Reflexe (111) und (311) unbedenklich auf eine Absorptionsberücksichtigung verzichtet werden. Anders bei (222). Bezüglich dieses Reflexes sind die Verhältnisse ausführlich im II. Teil von »Ü. I.« diskutiert.

Die Konstanten für die zahlenmäßige Berechnung der  $\bar{R}$  aus den Formeln sind folgende:

$$e^2/mc^2 = 2,816 \cdot 10^{-13}$$

$$\lambda = 1,539 \text{ ÅE}$$

$$v = a^3 = 3,559_5 \cdot 10^{-24} \text{ cm}^3$$

$$\mu = 19 \text{ cm}^{-1} \text{ } ^4)$$

Für die  $F$ -Werte stehen 2 Quellen zur Verfügung: Erstens solche, die aus den nach Hartree für die Kohlenstoffatome berechneten Atomfaktor-

---

1) Daß auch hier von einem Extremwert gesprochen werden kann, liegt daran, daß es eine obere Grenze für das Ausmaß der Kristallunvollkommenheiten gibt (bezgl. Größe und gegenseitiger Verschwenkung der Mosaikblöcke) jenseits der eine weitere Verschlechterung keine Änderung des integralen Reflexionsvermögens mehr mit sich bringt, da schon bei ihr Extinktionseinflüsse fehlen.

2) Prins, J. A., Z. Physik **63** (1930) 477.

3) Kohler, M., Ann. Physik **18** (1933) 265

4) Nach E. Jönsson, Inauguraldissertation Uppsala 1928. Aus Tabelle bei Siegbahn, Spektroskopie der Röntgenstrahlen, 2. Aufl. 1930 bei Jul. Springer.

kurven hervorgehen. Diese sind tabelliert, schon unter Abzug des Debye-Faktors (nur für Nullpunktsbewegung) bei Brindley<sup>1)</sup>. Zweitens ergeben sich ebenfalls aus der Ewald-Hönl'schen Ladungsverteilung auch für (111) und (311)  $F$ -Werte, die vor allem für (111), stark verschieden von den Hartreeschen sind.

Tabelle II enthält die verschiedenen  $F$ -Werte und für jeden derselben die aus ihm resultierenden theoretischen  $\bar{R}$ -Werte für den Ideal- und den Mosaikkristall. Sie sind zu vergleichen mit den endgültigen experimentellen Werten der Tabelle I.

Tabelle II.  
Theoretische  $\bar{R}$ -Werte für Ideal- und Mosaikkristall.

	$\frac{\sin \theta}{\lambda}$	$F$		$\bar{R}_{Id} \cdot 10^4$		$\bar{R}_{Mos} \cdot 10^4$	
		Hartree	Ew.-Hönl.	H.	E.-H.	H.	E.-H.
(111)	0,243	14,55	17,3	22,6	26,9	865	1223
(311)	0,466	9,68	9,75	6,24	6,29	175	178

Eine bequeme Übersicht, über die Verhältnisse, vor allem bezüglich des hier in erster Linie interessierenden (222)-Reflexes gibt Fig. 5. Auf der linken Seite ist dort die Fig. 5 von »Ü. I.« nochmals in verändertem Maßstab wiedergegeben. Als horizontale Linien sind die  $\bar{R}$ -Meßwerte für (222) an den 3 Diamanten eingetragen. Von diesen Strichen führen nach rechts punktierte Linien zu den auf besonderen Achsen aufgetragenen (311)- und (111) Meßwerten für dieselben Kristalle. Die Darstellung entspricht der in der früheren Mitteilung des Verfassers<sup>2)</sup> enthaltenen. Zunächst ermöglichen die neuen Meßergebnisse weniger eindeutige und überzeugende Schlußfolgerungen als die damaligen. Es war dort vor allem der Meßwert an  $D_4$  stark durch »Umweganregung« gefälscht, nämlich fast um einen Faktor 4 zu hoch. Der Meßwert an  $D_5$  andererseits ist nahezu derselbe geblieben. Zwar ist die folgende damals zu einem ziemlich eindeutigen Ergebnis für den gesuchten (222)-Strukturfaktor führende Schlußweise nach wie vor einwandfrei: Jeder der  $\bar{R}$ -Meßwerte ist verträglich mit einem gewissen Bereich von  $F$ -Werten. Da natürlich für alle Kristalle ein und derselbe  $F$ -Wert gelten muß, steht als ein mit allen Meßwerten verträglicher Bereich für  $F$  nur der in Fig. 5 schraffierte Bereich zur Verfügung, dessen untere Grenze durch den höchsten Meßwert, am schlechtesten Kristall  $D_4$  und dessen obere durch den

1) Brindley, G. W., Proc. Roy. Soc. (London) (A) 140 (1933) 304 u. Proc. Leeds Phil. Soc. 2 (1932) 271.

2) FuBa. 1, auf S. 108.

niedrigsten am besten Kristall  $D_5$  bestimmt ist. Aber leider ist dieser Bereich jetzt sehr groß geworden. Er reicht von  $1,1_2$  bis  $2,7_2$ .

Dagegen kommt jetzt ein neuer Gesichtspunkt zu Hilfe, der mit sehr großer Sicherheit den unteren Grenzwert als den richtigen ausweist: Der Kristall  $D_4$  ist, wie die  $\bar{R}$ -Werte an den starken Reflexen (311) und (seit der Kristall angeschliffen) auch (111) zeigen, ein nahezu idealer Mosaikkristall. Wenn der starke Reflex (311) schon keine erkennbare Spur von

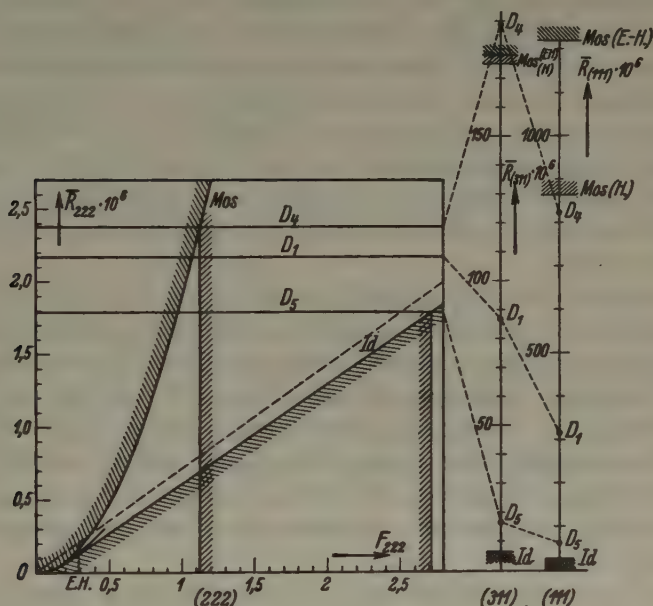


Fig. 5.

Vergleich der Meßwerte mit den theoretischen Extremwerten für Mosaikkristall ( $Mos$ ) und Idealkristall ( $Id$ ). E.H. = Ewald Hönl. H. = Hartree.  $D_1 D_4 D_5$  = Meßwerte.

Extinktion aufweist<sup>1)</sup>, so muß dies erst recht für (222) der Fall sein, D. h. es läßt sich als weitaus gesichertes Ergebnis angeben:

$$F_{222} = 1,1 \text{ (Elektronen/Zelle).}$$

In einer anderen Beziehung sieht damit auch das neue Ergebnis jetzt wesentlich einleuchtender aus als das frühere: Da immer zu erwarten ist, daß jederlei Extinktion bei schwachen Reflexen weniger in Erscheinung

1) Die Überschreitung (7%) des theoretischen Höchstwerts durch den (311)-Meßwert an  $D_4$  kann noch knapp als innerhalb der Meßgenauigkeit liegend angesehen werden.



tritt als bei starken, so sollten auch die  $R$ -Werte der schwachen Reflexe immer näher beim Mosaikextrem liegen als die der starken. Gegen diese einleuchtende und auch sonst durch die Erfahrung bestätigte Regel verstießen die früheren Ergebnisse, während die neuen durchaus mit ihr in Einklang stehen. (Zur Erklärung des damaligen Befunds war die Aufstellung einer Hilfsannahme nötig gewesen.)

Das neue Ergebnis hat die Diskrepanz gegen den Ewald-Hönlischen Wert zwar verkleinert. Doch beträgt der Unterschied immer noch nahezu einen Faktor 4. Wenn das von jener Theorie gegebene Bild von der Ladungsverteilung wenigstens qualitativ der Wirklichkeit entsprechen soll, so ließe es sich nur dann quantitativ mit der Erfahrung in Einklang bringen, wenn die zwischen zwei  $C$ -Atomen befindliche Ladunganhäufung entweder wesentlich mächtiger, oder aber räumlich wesentlich stärker konzentriert gedacht werden könnte als es die Ewald-Hönlische Theorie verlangt.

Die Diskrepanz gegen das Ergebnis der Armstrongschen Pulvermessungen ( $F \approx 6,1$ ) ist dagegen jetzt so erheblich geworden, daß der Verfasser kaum mehr zu glauben vermag, daß jenem Ergebnis überhaupt reelle Bedeutung zugeschrieben werden kann. Die eine Zeitlang gehegte Vermutung, das Armstrongsche Ergebnis könnte durch »Umweganregung« gefälscht sein, mußte wieder fallen gelassen werden, in der Voraussetzung, daß das von Armstrong benützte Pulver genügend fein war, um frei von Extinktion und damit auch frei von Umweganregung zu sein<sup>1</sup>).

Es mag zum Schluß noch ein weiteres Ergebnis kurz diskutiert werden, das im Zusammenhang mit den Versuchen zur Umweganregung festgestellt wurde. Es wurde mit  $MoK_\alpha$  nach dem in gleicher Weise wie (222) verbotenen Reflex (622) gesucht unter Azimuten, die möglichst frei sind von Umweganregung. Dieser Reflex könnte bei Tetraedersymmetrie der Atome ebenfalls auftreten. Aus der Ewald-Hönlischen Ladungsverteilung folgt allerdings für ihn nur ein  $F$ -Wert von  $5 \cdot 10^{-6}$ . Die Suche blieb völlig ohne Erfolg. Dies bedeutet, unter Berücksichtigung der Meßempfindlichkeit nach einer rohen Abschätzung, daß der Reflex, wenn er existiert, mindestens 2 Größenordnungen schwächer sein muß als (222), ebenfalls mit  $Mo$ -Strahlung. Unter Berücksichtigung der Winkelfaktoren folgt hieraus, daß sein Strukturfaktor kleiner sein muß als 0,2 (Elektronen/Zelle).

---

1) s. Ziff. 8 in Arb. üb. Umweganregung (Fußn. 5, S. 4).

Auch hier möchte der Verfasser seinen Dank zum Ausdruck bringen gegenüber der Firma Joh. Urbanek & Co., Frankfurt/Main für die entgegenkommende Überlassung der zur Untersuchung benötigten Diamanten.

Die Arbeit wurde in dem Institut für theoretische Physik der Technischen Hochschule Stuttgart ausgeführt. Herrn Professor P. P. Ewald danke ich herzlich für das der Arbeit entgegengebrachte hilfreiche Interesse und für viele wertvolle Anregungen.

Ludwigshafen/Rh. (jetzt Forschungslabor. Oppau der I. G. Farbenindustrie AG), Juni 1937.

Eingegangen am 15. Juni 1937.

---

## Kürzere Originalmitteilungen und Notizen.

### Ein Verfahren zur Unterscheidung der schnelleren und langsameren Welle in dicken Kristallplatten.

Von Joachim Lietz in Hamburg.

Gelegentlich ergibt sich die Aufgabe, die Lage der schnelleren bzw. langsameren Welle in dicken Platten festzustellen. Solange eine Interferenzfarbe erkannt oder mit dem Quarzkeil kompensiert werden kann, ist dies unmittelbar möglich. Ist die Doppelbrechung des Kristalls so hoch, daß die auftretenden Interferenzfarben ein Weiß höherer Ordnung zeigen, so ergeben sich Schwierigkeiten, falls man nicht ein Achsenbild beobachten kann.

Eine, meines Wissens bisher noch nicht beschriebene Anwendung der Spektralanalyse der Interferenzfarben führt ohne Benutzung des Achsenbildes in solchen Fällen bequem zum Ziel.

Wird der doppelbrechende Kristall in der üblichen Weise in Diagonalstellung unter das Mikroskop gebracht und ein Aufsatzspektroskop statt des Okulars so eingesetzt, daß der Spalt parallel einer Schwingungsrichtung im Kristall steht, so ist das Spektrum von dunklen Streifen durchzogen, die bekanntlich nach der Fresnelschen Formel an den Stellen der Wellenlängen

$$\lambda_h = d(n_2 - n_1)h$$

( $d$  = Dicke der Platte,  $h$  = ganze Zahl,  $n_2$  = Hauptlichtbrechungen) auftreten.

Die Anzahl der zwischen den Wellenlängen  $\lambda_1$  und  $\lambda_2$  sichtbaren Streifen ist unter Vernachlässigung der Dispersion

$$z = \frac{\lambda_2 - \lambda_1}{\lambda_1 \cdot \lambda_2} \cdot d(n_2 - n_1),$$

also unmittelbar proportional der Doppelbrechung  $n_2 - n_1$ . Wird nun ein möglichst stark doppelbrechendes Präparat bekannter Orientierung, etwa das dicke Ende des Quarzkeils in Diagonalstellung eingeschoben, so steigt oder fällt die Doppelbrechung und damit wächst die Anzahl der Streifen bei Additionslage und nimmt bei Subtraktionslage ab. Diese sind also unmittelbar durch das Zusammen- oder Auseinanderrücken der schwarzen Streifen beim Einschieben des Hilfskeils zu erkennen und damit die optische Orientierung.

Das Verfahren ist brauchbar bei Verwendung eines Zeißschen geradsichtigen Aufsatzspektroskopes bis zu etwa 150 Streifen zwischen 450 und 700 m $\mu$ . Ist die Anzahl der Streifen wesentlich größer, so läßt sich mit dem Quarzkeil die Verschiebung nur schwer erkennen. In diesem Fall könnte man durch Benutzung eines dicken Gipsstückes bekannter Orientierung noch Erfolge erzielen.

Mineralogisches Institut der Hansischen Universität Hamburg.

## The Unit Cell and Space Group of Monoclinic Sulphur.

By John T. Burwell II, Massachusetts Institute of Technology Cambridge, Massachusetts, USA.

Crystals of monoclinic or beta sulphur were grown from a melt and oscillation photographs were taken about the needle axis, or *c*-axis, using *MoKα* radiation. During the exposure the crystal was surrounded by a furnace which was maintained at a temperature of about 103° C. From these photographs the length of the *c*-axis was determined as 11.02 Å and the  $\beta$ -angle as 83°16'. From a Weissenberg photograph of the equatorial plane taken about the *c*-axis, the lengths of the other two axes were determined as *a* = 10.90 Å and *b* = 10.96 Å. These values give an axial ratio of 0.9945 : 1 : 1.006 as compared to the ratio 0.99575 : 1 : 0.99983 determined from goniometric measurements by Muthmann<sup>1</sup>). He found for the beta angle the value 84° 14'. Mitscherlich<sup>2</sup>) also measured crystals of monoclinic sulphur on a goniometer and obtained values in agreement with Muthmann's.

Taking the density as 1.96 one obtains for the number of atoms in the unit cell:

$$n = \frac{V p N}{W} = 48.45$$

where *V* is the volume of the unit cell, *p* is the density, *N* is Avogadro's number, and *W* the atomic weight. This may be taken to mean that there are 48 atoms or 6 molecules in the unit cell if the molecules are the same eight-atom symmetrically puckered rings as described by Warren and Burwell<sup>3</sup>) for orthorhombic sulphur.

Reflections of the types (*h* + *k* + *l*) odd, (*h* + *k*) odd, (*h* + *l*) odd, and (*k* + *l*) odd definitely appear, thus indicating that the lattice is primitive. Reflections of the type *h*0*l*, of which about thirty could have appeared, systematically vanished for *h* odd, indicating the presence of a glide plane normal to the *b* axis, with glide in the direction of the *a* axis. This definitely limits the space group to one of the following three:  $C_2^2(Pa)$ ,  $C_{2h}^2(P2/a)$ , or  $C_{2h}^5(P2_1/a)$ . Of the 0*k*0 reflections 020, 040, 060, 080 appeared while 010, 030, 050, and 070 could have appeared but did not do so. If this vanishing of planes of the type 0*k*0 when *k* is odd may be taken as characteristic of the space group and not accidental, then this indicates the presence of a two-fold screw axis parallel to the *b*-axis and fixes the space group as  $C_{2h}^5(P2_1/a)$ .

This latter space group requires four assymmetric units in the general positions but if the unit possesses a center of symmetry then two are sufficient. If there are six molecules in the unit cell then either four are in the general positions and two are in special positions, or else there are three sets of special positions. In either case at least two molecules must be in special

1) Muthmann, Z. Kristallogr. 17 (1890) 336.

2) Mitscherlich, Abh. Ak. Berlin, June 26, 1823.

3) Warren and Burwell, Journ. Chem. Phys. 8, 6, 1935.



positions requiring a center of symmetry, and if the sulphur molecule may be taken as having the same shape as in orthorhombic sulphur then it does not possess a center of symmetry. However, if the ring molecule were to oscillate or rotate about its four-fold axis it would acquire a statistical center of symmetry, which possibility seems not unlikely when one remembers that this monoclinic phase is only stable for a comparatively few degrees below the melting point.

There are either five or six parameters, depending on which of the two above-mentioned alternatives is correct, to be determined before the molecules can be located in the unit cell and up to date it has not been possible to determine them.

The author is indebted to Professor B. E. Warren for suggesting this problem and for much invaluable advice.

Received 14. May 1937.

---

### Berichtigung

zu meiner Arbeit: »Vergleichende Untersuchungen an natürlichen und synthetischen Smaragdkristallen«. (Z. Kristallogr. 92 (1935) 435).

Von befreundeter Seite wurde ich auf eine Unstimmigkeit in den Zahlenangaben der Tabelle 1 der genannten Arbeit, Spalte V und VI, aufmerksam gemacht, indem die Analysensumme nicht mit den angegebenen Werten übereinstimmt. Dies beruht auf einem leider übersehenen Druckfehler. Die versehentlich in der Spalte für  $\text{SiO}_2$ ,  $\text{Al}_2\text{O}_3$  und  $\text{BeO}$  aufgenommene Null in der ersten Stelle hinter dem Komma ist zu streichen. Es muß also heißen: z. B. Spalte V: 65,6%  $\text{SiO}_2$  anstatt 65,06% usw.; ebenso Spalte VI: 65,4% anstatt 65,04 usw.; womit die Unstimmigkeit behoben ist.

Leipzig, den 22. Mai 1937.

Prof. Dr. E. Schiebold.

---

### Adjustment.

In the article "X-Ray Diffraction Studies of Two Micron Fractions of Some Genetic Soil Profiles" by G. L. Clark, F. F. Riecken, and D. H. Reynolds, which appeared in Z. Kristallogr. 96 (1937) 273 the figures 2 and 3 (page 278 and 280) are interchanged. The legends corresponding to the numbers are correct.

---

## Strukturbericht: 9. Titelsammlung.

(16. April 1937 bis 15. Juni 1937.)

Bearbeitet von P. Niggli (Zürich) und W. Nowacki (Bern)

unter Mitwirkung von

W. F. Aljavidin (Leningrad), J. D. Bernal (Cambridge), J. Garrido (Madrid),

C. Gottfried (Berlin), T. Ito (Tôkyo), J. A. A. Ketelaar (Leiden),

G. R. Levi (Pavia) und L. S. Ramsdell (Ann Arbor).

### I. Allgemeiner Teil.

□ bedeutet Ausgabe in Buchform.

#### 1. Allgemeine Strukturlehre und physikalisch-chemische Grundlagen.

D. Balarev and N. Karabashev, Structure of real crystalline systems and initial temperature of the gray illumination. Ann. univ. Sofia, II Fac. phys.-math., 1. 2 (1936) 32, 141–152 [zit. nach CA.<sup>1)</sup> 31 (1937) 2061<sup>7</sup>].

N. S. Bayliss, Atomic radii from parachor data and from electron diffraction data. J. Amer. chem. Soc. 59 (1937) 444–447, 1 Fig. — *Allg. Abhandlung*.

W. Biltz, Raumchemie der festen Stoffe. Trav. Congr. jub. Mendeléeu I. Acad. Sci. URSS. 1936, 197–212, 13 Fig. — *Allg. Abhandlung*.

W. Biltz, Über den metallischen Zustand. Hannoversche Hochschulgemeinschaft. Mitt. H. 17, 1937, 12 Fig.; Selbstverlag. — *Vortrag*.

M. Blackman, Some properties of the vibrational spectrum of a lattice. Proc. Cambridge philos. Soc. 33 (1937) 94–103. — *Theor. Abhandlung*.

M. Blackman, On the vibrational spectrum of a three-dimensional lattice. Proc. Roy. Soc. London [A] 159 (1937) 416–431, 4 Fig. — *Theor. Abhandlung*.

A. K. Boldyrew, Les rayons atomiques et ioniques dans les cristaux. Trav. Congr. jub. Mendeléeu I. Acad. Sci.

URSS. 1936, 293–354, 17 Fig. — *Allg. Abhandlung*.

Wm. Bragg, The development of crystal analysis. J. Roy. Soc. Arts 85 (1937) 228–241 [zit. nach CA. 31 (1937) 1666<sup>9</sup>].

Sir W. Bragg, Recent crystallography. Nature, London 139 (1937) 865–866, 941–943, 6 Fig. — *Überblick*.

A. Brammell, Mineral transformations, and their equations. Sci. Progress 30 (1936) 616–627, 1 Fig. — *Beziehungen zur Struktur*.

□ G. Briegleb, Zwischenmolekulare Kräfte und Molekülstruktur. 1937. 308 S. m. 36 Abb. u. 28 Tab. Lex. 8°. Geb. RM. 23,80 [zit. nach Metallwirtsch. 16 (1937) 507].

R. Brill, Über die quantitative Bestimmung von Gitterstörungen aus Debye-Scherrer-Aufnahmen. Z. Physik 105 (1937) 378–388, 4 Fig. — *Untersuchung der Winkelabhängigkeit des Intensitätsabfalles*.

G. Brinkmann, Röntgenographische Bestimmungen an flächenarmen Kristallen mit geringem Absorptionsvermögen und großem Elementarkörper. 1936, 18 Fig. (Auszug) [zit. nach »Der Geologe« N.F. Nr. 3 (1937) 7].

J. Cichoeki, Étude théorique de l'énergie latente des solutions solides. J.

1) CA. = Chemical Abstracts (U.S.A.).

Physique Radium [7] 8 (1937) 99–102, 1 Fig. — *Theor. Abhandlung*.

J. A. Crowther, Physics and radiology. Brit. J. Radiol. [N.S.] 9 (1936) 767–775. — *Überblick*.

P. Debye, Dielektrische Eigenschaften und quasikristalline Struktur von Flüssigkeiten. Angew. Chem. 50 (1937) 219. — *Vortragsreferat*.

U. Dehlinger, Aufbau der Kristalle. II. Physik regelmäÙ. Ber. 5 (1937) 9–22 [zit. nach CZ.<sup>1)</sup> 108 (1937) I, 3286]. — *Literatur vom 1. 1. 33 bis etwa 1. 7. 36*.

B. N. Delone, Non-ambiguous system of crystallography. Ann. Sect. Phys.-Chim. 8 (1936) 91–101 [russ.]. — *Theor. Abhandlung*.

V. Dolejšek, J. Klein, Effect of the penetration of X-rays on the resolving power. Nature, London 189 (1937) 886–887, 2 Fig. — *Spektroskopische Untersuchung*.

S. Dushman and F. Seitz, The quantum theory of valence. J. physic. Chem. 41 (1937) 233–248, 2 Fig. — *Überblick*.

J. Farnieau, Essai de photométrie dans le domaine des rayons X mous, application à l'étude des électrons libres des métaux. C. R. Acad. Sci. Paris 204 (1937) 1242–1244. — *Phys. Abhandlung*.

A. E. Fersman, Polarer Isomorphismus. C. R. [Doklady] Acad. Sci. URSS. [N.S.] I (1936) 119–122 [zit. nach CZ. 107 (1936) II, 263].

A. E. Fersman, Die Eke und die Radien der Ionen. Festschrift für W. I. Vernadsky, Bd. I, 33–45 [russ. mit dtsh. Zus.]. Akad. Wiss. USSR. 1936. — *Übersicht*.

Chr. Finbak und O. Hassel, Erzeugung von Debye- und Drehaufnahmen mittels der Eigenstrahlung der Atome des betreffenden Gitters. Norsk. geol. Tidsskr. 16 (1936) 2 Seiten [zit. nach CZ. 108 (1937) I, 3601].

Chr. Finbak und O. Hassel, Eigenstrahlungsinterferenzen von Kristallen in Dreh- und Pulverdiagrammen. Oslo: Dybwad in Komm. 1937. 9 S. gr. 8° = Avhandl. Norske Vid.-Ak. Oslo. 1. Mat.-nat. Kl. 1937. Nr. 2. Kr. 1 [zit. nach CZ. 108 (1937) I, 4200].

G. I. Finch, The structure of polish. Sci. J. Roy. College Sci. 7 (1937) [zit. nach Nature, London, Suppl. May 8, 1937].

T. Fujiwara, Fine structure of the Laue X-ray pattern obtained by the method of convergent X-rays. J. Sci. Hiroshima Univ. [A] 7 (1937) 179–182, 12 Fig.

A. Ganguli, On the physical properties of crystals. Current Sci. 5 (1936) 128–130 [zit. nach RB. 8 (1937) H. 4, 4].

F. Galperin, Die Arbeit des elektromagnetischen Feldes in der dynamischen Theorie der Röntgeninterferenzen und nach der Quantenmechanik. Physik. Z. Sowjetunion 11 (1937) 182–193. — *Theor. Abhandlung*.

□ C. Gottfried, unter Mitwirkung von F. Schoßberger, Strukturbericht Band III, 1933–1935, Heft 5 [Z. Kristallogr. (A), Ergänzungsband III]. Akadem. Verlagsgesellschaft M.B.H., Leipzig 1937. — *Referate zum Legierungsteil, Typenbeschreibung und Referate zum organischen Teil*.

H. G. Grimm, Das periodische System der chemischen Verbindungen  $A_m B_n$ . Trav. Congr. jub. Mendelév I. Acad. Sci. URSS. 1936, 355–418, 1 Fig. — *Allg. Abhandlung*.

□ R. Houwink (and W. G. Burgers), Elasticity, plasticity and structure of matter. Cambridge, University Press. 21 s. net.

K. Huber, Prinzipien der Metallformung bei Reaktionen in der Gasphase. Versuche über die Reduktion von Kupferhalogeniden mit Wasserstoff. Z. Kristallogr. [A] 96 (1937) 287–310, 23 Fig. — *Drehaufnahme mit [011] als Faserachse*

1) CZ. = Chemisches Zentralblatt.

A. F. Kapustinski, Principles of crystal chemistry, and physico-chemical analysis. Ann. Sect. Anal. Phys.-Chim. 8 (1936) 103—144 [russ.]. — *Theor. Abhandlung*.

G. W. C. Kaye, Forty years of radiology (1895—1935). A review and some reminiscences. Brit. J. Radiol. [N.S.] 9 (1936) 76—104, 4 Fig. — *Allg. Überblick*.

W. Kleber, Die strukturtheoretische Diskussion kristallmorphologischer Fragen. Fortschr. Min. usw. 21 (1937) 169—224, 4 Fig. — *Allg. Abhandlung*.

V. A. Kolpinski, The form of a spot in electron diffraction pattern. Physik. Z. Sowjetunion 11 (1937) 356—358, 3 Fig. — *Theor. Abhandlung*.

P. Lasareff, Sur quelques propriétés des plans, des axes et du centre de symétrie. Festschrift für W. I. Vernadsky, Bd. I, 94—95, 2 Fig. [russ., mit franz. Zus.]. Akad. Wiss. USSR. 1936. — *Geom. Abhandlung*.

M. v. Laue, Die Erkennung submikroskopischer Kristallflächen durch Elektronenbeugung. (Nach Versuchen W. Cochranes und L. Brücks.) Ann. Physik [5] 29 (1937) 211—238, 14 Fig. — *Theor. Abhandlung*.

M. A. Lewaschewitsch, Die Anwendung von Röntgenstrahlen für die Untersuchung des Molekülbaues. Fortschr. physik. Wiss. 16 (1936) 657—688 [russ., zit. nach CZ. 108 (1937) I, 2740].

W. Linitzki, Die Diffraktion der Röntgenstrahlen in kristallinen Substanzen und die Röntgenanalyse der Struktur. Ukrain. chem. J. 9, 46—60 [zit. nach CZ. 107 (1936) I, 3088].

W. Linitzki, Die Bedeutung des reziproken Gitters bei der Bestimmung der Kristallstruktur mit Hilfe der Röntgenstrahlen. Ukrain. chem. J. 9, 64—72 [zit. nach CZ. 107 (1936) I, 3088].

A. L. Th. Moesveld, Über prinzipiell fehlerhafte Verfahren zur Feststellung der Nichtexistenz von Polymorphie. Z. phy-

sik. Chem. [A] 178 (1937) 455—467. — *Allg. Abhandlung*.

W. W. Nikitin, Über die isomorphe Vertretbarkeit in Ionengittern der einfachen Verbindungen. Festschrift für W. I. Vernadsky, Bd. I, 77—88 [russ., mit deutsch. Zus.]. Akad. Wiss. USSR. 1936. — *Behandlung der Grimmschen neuartigen Mischkristalle*.

B. Y. Oke, Lattice-theory of alkaline earth carbonates. Proc. Indian Acad. Sci. [A] 5 (1937) 326—328. — *Theor. Abhandlung*.

O. Schmidt, »Freie« und »nichtfreie«, »locker« und »festgebundene« Valenzelektronen des Kohlenstoffes in organischen Substanzen. Z. Elektrochem. 48 (1937) 238—246. — *Beziehung zum metallischen Zustand*.

A. W. Schubnikow, Kristallindividuum und kristallinisches Mittel. Festschrift für W. I. Vernadsky, Bd. I, 97—108 [russ., mit deutsch. Zus.]. Akad. Wiss. USSR. 1936. — *Beziehung Ideal-Real-kristall*.

F. Seitz and R. P. Johnson, Modern theory of solids. II. J. appl. Physics 8 (1937) 186—199, 28 Fig. — *Allg. Abhandlung*.

F. Seitz and R. P. Johnson, Modern theory of solids. III. J. appl. Physics 8 (1937) 246—260, 44 Fig. — *Allg. Überblick*.

K. J. Sixtus, Powder patterns on ferromagnetic crystals. Physic. Rev. [2] 51 (1937) 870—877, 9 Fig. — *Physik. Abhandlung*.

E. C. Stoner, Die Verteilung von Energiezuständen in einer einfachen Brillouin-Zone. Proc. Leeds philos. lit. Soc. 3 (1936) 120—126 [zit. nach CZ. 107 (1936) I, 3454].

C. Strachan, The vibrations of a face-centred cubic lattice. Philos. Mag. [7] 23 (1937) 590—597, 2 Fig. — *Theor. Abhandlung; Anwendung auf Cu*.

□ Symposium on radiography and X-ray diffraction methods. Hrgg. v.



d. Amer. Soc. f. Testing Materials. Philadelphia, Pa. 1937, Amer. Soc. f. Testing Materials. 350 p., 195 Fig., § 4 [zit. nach Techn. Zeitschriftenschau 22 (1937) 85].

S. Y. Sze, Effect of thermal agitation on the reflection of X-rays by crystals. Chinese J. Physics 2 (1936) 124–127 [zit. nach BCA.<sup>1)</sup> A. April 1937, I, 171]. — *Theor. Abhandlung.*

W. van Tongeren, Geochemie. Natuurk. Tijdschr. 97 (1937) 1–19, 7 Fig. — *Beziehung zur Kristallstruktur.*

S. S. Urasowski und J. S. Rosum, Über die Entstehung und das Wachsen einer neuen Phase im Zusammenhang mit der Wechselwirkung der Vektoreigenschaften der Substanz mit äußeren Faktoren. Ukrain. chem. J. [ukrain.: Ukrainski chemitschni Shurnal] 11 (1936) 127–135, 136–142 [zit. nach CZ. (1936) II, 3260].

S. V., Les progrès des investigations de structure par rayons X et par rayons électroniques. Rev. sci. 75 (1937) 150–151. — *Allg. Überblick.*

M. Vuks, Wenig modifizierte Streustrahlung von Kristallen und die Eigenschwingungen der Moleküle des Gitters. C.R. [Doklady] Acad. Sci. URSS. [N.S.] I (1936) 73–76 [zit. nach CZ. 107 (1936) II, 582].

S. R. Williams, Theories and definition of hardness. Instruments 10 (1937) 41–44, 19 Fig. — *Beziehung zwischen Härte und Kristallstruktur.*

S. R. Williams, Atomic structure in relation to hardness. Instruments 10 (1937) 68–71, 4 Fig. — *Allg. Abhandlung.*

G. A. Wrenshall and E. L. Harrington, A method for measuring absorption coefficients for X-rays by means of a tri-electrode ionization chamber. Canad. J. Res. 14 A (1936) 209–215.

## 2. Flüssigkeiten.

E. N. Da C. Andrade, The flow of metals. Summary; Nature, London 139

(1937) 793. — *Struktur geschmolzener Metalle.*

V. I. Danilow und W. E. Neumark, Über die Struktur einiger wässriger Elektrolytlösungen. Physik. Z. Sowjetunion 10 (1936) 673–685, 4 Fig. — *Röntgenographische Methode verwendet.*

P. Debye, Dielektrische Eigenschaften und quasikristalline Struktur von Flüssigkeiten. Angew. Chem. 50 (1937) 219. — *Vortragsreferat.*

B. S. Dželepov, Eine Methode zur Untersuchung der Röntgeninterferenzen in Flüssigkeiten. Physik. Z. Sowjetunion 11 (1937) 157–167, 7 Fig. — *Intensitätskurven für Benzol, Methylalkohol, Äthylalkohol und Styrol.*

W. Kast, Die Bedingungen für das Auftreten einer anisotrop-flüssigen Phase. Naturwiss. 25 (1937) 234–235. — *Beziehungen zum festen Kristall.*

M. F. Wukss, Neue Untersuchungen über die Struktur von Flüssigkeiten. Natur 25 (1936) 3–7 [russ., zit. nach CZ. 108 (1937) I, 4189].

## 3. Apparate und Methodik.

K. I. Alexejewa und A. P. Komar, Zur Methodik der Photometrierung von Debyediagrammen. J. techn. Physik [russ.] 5 (1936) 342–346.

G. E. Bell, The photographic action of X-rays. Brit. J. Radiol. [N.S.] 9 (1936) 578–605, 16 Fig. — *Überblick.*

G. E. Bell, Spectral distribution in the continuous X-ray spectrum and the specification of X-ray quality. Brit. J. Radiol. [N.S.] 9 (1936) 680–688, 3 Fig. — *Überblick.*

J. C. M. Brentano, An X-ray goniometer using beams of large aperture for photographically recording crystal-powder reflections. Proc. phys. Soc. London 49 (1937) 61–77, 6 Fig. — *Apparatsbeschreibung.*

G. Degard, W. van der Grinten, An apparatus for preparing microphotometer records of electron-diffraction photo-

1) BCA. = British Chemical Abstracts.

graphs. Rev. sci. Instr. [N.S.] 7 (1936) 319. — *Apparatbeschreibung.*

J. W. M. DuMond and D. Marlow, A precision two crystal X-ray spectrometer of wide applicability with worm wheel drive; an improved precise method of equalizing the spacing of worm wheel teeth. Rev. sci. Instrum. 8 (1937) 112—121, 6 Fig. — *Apparatbeschreibung.*

C. H. Dwight, H. Kersten, A mask for printing Laue photographs. Rev. sci. instrum. 8 (1937) 132—133, 2 Fig. — *Methodisches.*

G. I. Finch, Electron tubes. Rep. Progress in Physics, vol. 2 (1936) 258.

D. J. Fisher and E. H. Stevens, Building nuclear crystal structure models. Amer. Mineralogist 22 (1937) 268—278, 4 Fig. — *Anwendung auf Sanidinmodell.*

Fournier, Gondet, Mathieu, Les diagrammes de rayons X quasi-instantanés. Présentation d'un tube à rayons X à anticathode tournante. J. Physique Radium [VII] 8 (1937) 160—164, 15 Fig. — *Apparatives.*

A. Guinier, Dispositif permettant d'obtenir des diagrammes de diffraction de poudres cristallines très intenses avec un rayonnement monochromatique. C.R. Acad. Sci. Paris 204 (1937) 1115—1116, 1 Fig. — *Methodisches.*

A. Hentsch, Die Intensität der charakteristischen Röntgenstrahlung in Abhängigkeit von der Spannung. Fortschr. Röntgenstr. 55 (1937) 89—92, 3 Fig. — *Überblick.*

O. P. Herrnkind, Kleinröntengeräte fortschrittlicher Entwicklung. Helios, Fach-Z. 48 (1937) 5—7, 7 Fig. [zit. nach Techn. Zeitschriftenschau 22 (1937) 125].

R. B. Hull, and V. Hicks, A universal X-ray photogoniometer. Z. Kristallogr. [A] 96 (1937) 311—321, 7 Fig. — *Apparatbeschreibung.*

F. W. Jones, and H. Lipson, An adjustable specimen holder for a Debye-Scherrer camera. J. sci. Instrum. 14

(1937) 177—178, 2 Fig. — *Apparatbeschreibung.*

A. Karsten, Neue Fortschritte der Feinstrukturuntersuchung durch Röntgenröhren in ihrer Bedeutung für den Bau chemischer Apparate. Chem. Apparatur 23 (1936) 26—28.

P. J. Kippen Zonen, Recording microphotometer. J. sci. Instrum. 14 (1937) 183—186, 3 Fig. — *Apparatbeschreibung.*

H. Klug, Vergleichende Untersuchung der gebräuchlichen Durchleuchtungsschirme und Verstärkungsfolien. II. Teil. Verstärkungsfolien. Fortschr. Röntgenstr. 55 (1937) 197—206, 5 Fig. — *Überblick.*

G. Komowski, Ein neues Versuchsmodell der Kammer für Röntgenaufnahmen. J. techn. Physik [russ.] 5 (1935) 347—348.

J. Liston, Developments in the electrical industry during 1936. X-ray apparatus. Gen. electr. Rev. 40 (1937) 31—33, 6 Fig. [zit. nach Techn. Zeitschriftenschau 22 (1937) 125].

S. L. Nudelmann, Ein Apparat zur Auswertung von Debyediagrammen und zur Bestimmung von Parametern. Betriebs-Lab. [russ.: Sawodskaja Laboratorija] 5 (1936) 192—195 [zit. nach CZ. 107 (1936) II, 1122].

W. C. Pierce, C. M. Olson and D. P. MacMillan, A tube for the production of monochromatic and fluorescent X-rays. Rev. sci. Instrum. 8 (1937) 145—147. — *Apparatbeschreibung.*

A. Salmony-Karsten, Recent advances in investigation of fine structures by Röntgentubes as related to the design of chemical apparatuses. Chem. App. 23, Nr. 10; Werkstoffe u. Korrosion 11 (1936) 26—28 [zit. nach CA. 81 (1937) 2871<sup>1</sup>]. — *Apparatbeschreibung.*

L. G. H. Sarsfield, Radiological equipment. X-ray tube developments. Electrician 118 (1937) 143 [zit. nach Techn. Zeitschriftenschau 22 (1937) 125].

F. Schoßberger und K. Schwarz, Eine Elektronenbeugungskamera mit im

Vakuum verschiebbarem Betrachtungs-  
mikroskop. Z. Elektrochem. **43** (1937)  
324–326, 1 Fig. — *Apparatbeschreibung*.

H. Seemann, Zur Optik der Reflexion von Röntgenstrahlen an Kristallen. Weitwinkeldiagramme als reziprokes Gitterbild in hyperbolischen Polarkoordinaten. Ber. Natf. Ges. Freiburg i/B. **85** (1937) 134–161, 15 Fig. — *Methodisches*.

S. Sharan, The phenomenon of anode-sputtering and the deposition of metallic film on the cathode of a Hadding X-ray tube. Ind. J. Phys. **10** (1936) 325–340 [zit. nach RB.<sup>1)</sup> **8** (1937) H. 4, 2].

N. J. Sseljakow und J. I. Ssows, Eine graphische Methode der Indizierung von Drehkristallaufnahmen. Phys. J. [A] J. exp. theoret. Phys. [russ.] **4**, 620–626 [zit. nach RB. **8** (1937) H. 5, 3].

1) RB. = Röntgentechnische Berichte.

P. I. Strelnikow, Ein neuer Typus einer Elektronen-Röntgenröhre hoher Leistung mit umlaufender Antikathode. J. techn. Physik **6** (1936) 1431–1435 [russ., zit. nach CZ. **108** (1937) I, 3378].

V. Veksler and V. Isayev, Measurements of intensity of X-ray radiation with a proportional amplifier. C.R. Moskau (N.S.) **1936** (3) 369–370 [zit. nach RB. **8** (1937) H. 4, 2].

#### 4. Elektronenbeugung.

E. Havinga und J. de Wael, Untersuchungen monomolekularer Filme mit Hilfe von Elektronenstrahlen. Rec. Trav. chim. Pays-Bas **56** (1937) 375–384, 2 Fig. — *Aufnahmen von Bariumstearatfilm auf Nitrocellulose und auf Gold*.

G. Rigamonti, Le interferenze dei raggi di elettroni ed il loro impiego nello studio delle sostanze cristalline. La chimica e l'industria **19** (1937) 219. — *Vortragsreferat*.

## II. Spezieller Teil.

### 1. Elemente. Legierungen.

N. V. Ageev, Physicochemical examination of intermetallic molecular solid solutions. Bull. acad. sci. URSS., Cl. sci. math. nat., Sér. chim. Nr. 2 (1936) 285–318 (in French 318–319) [zit. nach CA. **31** (1937) 2892<sup>3)</sup>].

E. N. da C. Andrade, The ultimate strength of metals. Sci. Progress **30** (1936) 593–610, 4 Fig. — *Beziehung zur Struktur*.

E. N. da C. Andrade, The flow of metals. Summary; Nature, London **189** (1937) 793. — *Struktur geschmolzener Metalle*.

S. Aoyama, Ein neues Mineral »Ruthenosmiridium«. Sci. Rep. Tôhoku Imp. Univ. Ser. I. Anniv. Vol. Honda. **1936**, Okt., 527–547 [zit. nach CZ. **108** (1937) I, 4216]. — *Lavaaufnahme von RuOsIr*.

A. Baroni, Studio coi raggi elettronici della grafitizzazione di alcuni nerofumi industriali. Atti R. Accad. Naz. Lincei,

[6], Rend., Cl. sci. fis. etc. **24** (1937) 456–458. — *Techn. Abhandlung*.

W. Biltz, Über die Bildungswärmen intermetallischer Verbindungen. Z. Metallkd. **29** (1937) 73–79. — *Allg. Überblick*.

W. Biltz, Über den metallischen Zustand. Hannoversche Hochschulgemeinschaft. Mitt. H. **17**, 1937, 12 Fig.; Selbstverlag. — *Vortrag*.

W. Biltz und F. Weibke, Über die raumchemische Kompression von Natrium, Kalium und Rubidium durch Vereinigung mit Gold. Z. anorg. allg. Chem. **232** (1937) 313–348, 1 Fig. — *Beziehung zur Kristallstruktur*.

J. H. de Boer, W. G. Burgers and J. D. Fast, The transition of hexagonal  $\alpha$ -titanium into regular  $\beta$ -titanium at high temperature. Proc. Kon. Akad. Wet. Amsterdam **39** (1936) 515–519, 2 Fig.

Al. Bojinescu, Beugung von Elektronenstrahlen an dünnen Silber- und



- Goldschichten, die durch Kathodenzerstäubung auf kristallinen Unterlagen hergestellt wurden. *Bul. Soc. roum. Physique* **37** (1936) 3–18 [zit. nach *CZ.* **108** (1937) I, 4067].
- A. J. Bradley, A. H. Jay, and A. Taylor, The lattice spacing of iron-nickel alloys. *Philos. Mag.* [7] **23** (1937) 545–557. — *Gitterkonstanten*.
- H. Bruining, J. H. de Boer and W. G. Burgers, Secondary electron emission of soot in valves with oxidecathode. *Physica* **4** (1937) 267–275, 7 Fig. — *Elektronenbeugungsaufnahmen zweier Arten von Ruß*.
- W. Bugakow und D. Gluskin, Über die Natur der Phasen, die bei der gegenseitigen Diffusion von  $Cu-Zn$  und  $Fe-Zn$  entstehen, und die Kinetik ihrer Entwicklung. *J. techn. Physik* **6** (1936) 263–289 [russ., zit. nach *CZ.* **108** (1937) I, 2552].
- H. Cornelius, E. Oswald und F. Bollenrath, Über die Vorgänge bei der Anlaßhärtung einiger  $Co-W-Fe$ -Legierungen. *Metallwirtsch.* **18** (1937) 393–399, 22 Fig. — *Debyeogramme*.
- V. E. Cosslett, The structure and electrical conductivity of thin film of indium. *Proc. Physic. Soc.* **49** (1937) 421–433, 4 Fig. — *Gitterkonstanten*.
- R. H. V. M. Dawton, Intensities of X-ray reflections from single crystals of sodium between 120 and 370° K. *Proc. physic. Soc.* **49** (1937) 294–306, 11 Fig. — *Intensitätsmessungen*.
- U. Dehlinger, Zur Verformungsempfindlichkeit der metallischen Überstrukturen. *Z. Physik* **105** (1937) 588–594, 2 Fig. — *Theor. Abhandlung*.
- J. E. Dorn and G. Glocker, X-ray study of the structure of copper, lead, cadmium, and antimony at high temperatures. *J. physic. Chem.* **41** (1937) 499–506. — *Gitterkonstanten*.
- H.-J. Ehrhorn, F. Weibke und W. Biltz, Über das Vereinigungsvermögen von Rubidium und Gold. *Z. anorg. allg. Chem.* **232** (1937) 307–312, 1 Fig. — *Debyeogramme von Au, schwarzer Mischphase 24,2% Rb,  $Au_2Rb_{0,6}$ ,  $Au_2Rb$* .
- J. Farnieau, Essai de photométrie dans le domaine des rayons X mous, application à l'étude des électrons libres des métaux. *C. R. Acad. Sci. Paris* **204** (1937) 1242–1244. — *Phys. Abhandlung*.
- G. I. Finch, The study of metal films and surfaces by electron diffraction. *Rep. Confer. Intern. Assoc. Testing Materials*, April 1937, group. A, p. 77.
- G. I. Finch and A. L. Williams, The structure of electrodeposited nickel. *Trans. Faraday Soc.* **33** (1937) 564–569. — *Untersuchung mittels Elektronenbeugung*.
- V. M. Goldschmidt, The principles of distributions of chemical elements in minerals and rocks. *J. chem. Soc. London* 1937, 655–673, 3 Fig. — *Allg. Überblick*.
- A. B. Greninger, Transformation twinning of alpha iron. *Trans. Amer. Inst. Min. Met. Eng.* vol. **120**, iron and steel div., 1936, 293–308 [zit. nach *Metals Alloys* **8** (1937) MA 226].
- G. Haß, Über die Struktur dünner, bei tiefen Temperaturen kondensierter Metallschichten. *Naturwiss.* **25** (1937) 232–233, 4 Fig. — *Aufnahmen an Ag und Sb*.
- C. Hermann, O. Lohrmann und H. Philipp, Strukturbericht Band II, 1928–1932, H. 5 [*Z. Kristallogr.* (A), Ergänzungsband II]. Akademische Verlagsgesellschaft m. b. H. Leipzig. 1937. — *Referate zum Legierungsteil*.
- K. Huber, Prinzipien der Metallformung bei Reaktionen in der Gasphase. Versuche über die Reduktion von Kupferhalogeniden mit Wasserstoff. *Z. Kristallogr.* [A] **96** (1937) 287–310, 23 Fig. — *Drehaufnahme mit [011] als Faserachse*.
- E. Jänecke, Kurzgefaßtes Handbuch aller Legierungen. 800 Abb., 80 Tafeln. *Geb. RM.* 55—. 1937. O. Spamer, Leipzig.



E. Jenchel und H. Mäder, Über die Löslichkeit des Kadmiums in Blei im festen Zustande und die dabei festgestellte Unveränderlichkeit des Gitterparameters des Bleis. *Metallwirtsch.* **16** (1937) 499–502, 5 Fig. — *Gitterkonstanten*.

E. Justi und H. Scheffers, Neue Versuche und Gesichtspunkte zur Erklärung der elektrischen Leitfähigkeit der Metalle. *Forsch. Fortschr.* **18** (1937) 199–204, 4 Fig. — *Beziehung zur Struktur*.

R. M. King, Mechanics of enamel adherence: XII, A chemical and X-ray examination of metallic precipitates from enamels containing iron and cobalt oxides. *J. Amer. ceram. Soc.* **19** (1936) 246–249. — *Debye-Scherrer-Daten für gewisse Fe-Co- und Fe-Co-Mn-Legierungen*.

W. Klemm und H. Bommer, Zur Kenntnis der Metalle der seltenen Erden. *Z. anorg. allg. Chem.* **231** (1937) 138–171, 10 Fig. — *Intensitäten von  $\beta$ -La,  $\alpha$ -Nd; Gitterkonstanten von  $\alpha$ -La,  $\beta$ -La,  $\alpha$ -Ce,  $\beta$ -Ce,  $\alpha$ -Pr,  $\beta$ -Pr (kub. flz.),  $\alpha$ -Nd,  $\alpha$ -Er. Vollständige Neubestimmung von Gd, Tb, Dy, Er, Tm, Cp, Sc (hex. Packg.), Yb (kub. flz.), Eu (kub. iz.)*.

A. Komar and M. Mochalow, Structure of plastically deformed crystals according to Laue-patterns. II. Plastically extended single crystals of magnesium. *Physik. Z. Sowjetunion* **9** (1936) 613–617, 6 Fig. — *Texturuntersuchung*.

G. Komovsky, Use of centrifuge for investigating metallic alloys. *Physik. Z. Sowjetunion* **10** (1936) 840–842, 2 Fig. — *Nachprüfung mit Röntgenmethode*.

G. D. Kossolapow, Röntgenanalyse von geätztem Eisen. *J. physik. Chem. [russ.: Shurnal fizitscheskoi Chimii]* **7** (1936) 773–774. — *Auch nach Ätzung nur Linien des reinen Fe*.

H. Maucher, Beiträge zur Kenntnis der Systeme Kupfer-Germanium, Silber-Germanium. *Forschungsarb. Metallkunde Röntgenmetallogr. Folge* **20** (1936)

22 Seiten [zit. nach CZ. **107** (1936) II, 2438].

D. P. Mellor, S. B. Cohen, and E. B. Underwood, Crystalline boron. *Austral. Chem. Inst. J. and Proc.* **8** (1936) 329–333 [zit. nach CA. **31** (1937) 1674–1675]. — *Netzebenenperioden*.

J. C. Mertz and C. H. Mathewson, The solid solubilities of the elements of the periodic subgroup Vb in copper. *Metals Techn. Sept. 1936, Amer. Inst. Min. Metall. Eng. Techn. Publ. Nr. 747*, 20 p. [zit. nach *Metals Alloys* **8** (1937) MA 228]. — *Rückstrahlaufnahmen*.

H. E. Merwin and R. H. Lombard, The system, *Cu-Fe-S*. *Econ. Geol.* **32** (1937) Suppl. to Nr. 2. — *Allg. Überblick*.

R. Michaud et E. Segol, Sur la recristallisation d'alliages aluminium-magnésium. *C. R. Acad. Sci. Paris* **204** (1937) 980–983, 2 Fig. — *Röntgenaufnahmen*.

N. F. Mott, The energy of superlattice in brass. *Proc. physic. Soc. London* **49** (1937) 258–263. — *Theor. Abhandlung*.

I. Obinata, M. Hagiya und S. Itimura, Röntgenographische Untersuchung des Aluminium-Zinksystems. *Mem. Ryojun Coll. Engng. Publ. Nr. 122*, 622–629 [zit. nach CZ. **108** (1937) I, 3217].

E. A. Owen and E. L. Yates, X-ray investigation of pure iron-nickel alloys. Part I: Thermal expansion of alloys rich in nickel. *Proc. Physic. Soc.* **49** (1937) 17–28, 1 Fig. — Part II: Thermal expansion of some further alloys. *ib.* 178–188, 4 Fig. — Part III: The thermal expansion of alloys rich in iron. *ib.* 307–314, 1 Fig. — Part IV: The variation of lattice-parameter with composition. *ib.* 315–322, 1 Fig. — Part V: The variation of thermal expansion with composition. *ib.* 323–325, 1 Fig. — *Gitterkonstanten*.

J. Palacios and H. Losoda, Atomfaktor des Thalliums. *Congr. int. Quim. purra apl.* **9** (1934) II, 165–171 [zit. nach RB. **8** (1937) H. 3, 1].

N. Parravano und V. Caglioti, Weitere Untersuchungen über die Legierung

Zn—Mn. Ric. sci. Progresso tecn. Econ. naz. [2] 7, II (1936) 223—224.

H. H. Penley and J. A. Gray, The scattering of X-rays at very small angles. Canad. J. Res. [A] 15 (1937) 45—47, 1 Fig. — *Messungen an C.*

A. Portevin, G. Chandron et L. Moreau, Contribution à l'étude du rôle des gaz dans les métaux. C. R. Acad. Sci. Paris 204 (1937) 1252—1254. — *Debyeogramme.*

Udo Frhr. Quadt, F. Weibke und W. Biltz, Über die Verbindungen von Natrium und Kalium mit Gold. Z. anorg. allg. Chem. 232 (1937) 297—306, 3 Fig. — *Debyeogramme von Na, Au<sub>2</sub>Na<sub>1,315</sub>, Au; K, Au<sub>2</sub>K<sub>0,542</sub>, Au.*

A. G. Quarrell, Structural changes during the growth of metal films. Proc. physic. Soc. 49 (1937) 279—293, 9 Fig. — *Netzebenenperioden.*

P. Quensel, K. Ahlborg und A. Westgren, Minerals of the Varuträsk pegmatite. II. Allemonite. With an X-ray analysis of the mineral and of other arsenic-antimony alloys. Geol. Fören. Förhandl. 59 (1937) 135—144, 4 Fig. — *Gitterkonstanten.*

P. Rahlfs, Die Kristallstruktur des Ni<sub>3</sub>Sn(Mg<sub>3</sub>Cd-Typ = Überstruktur der hexagonal dichtesten Kugelpackung). Metallwirtsch. 16 (1937) 343—345. — *Vollständige Bestimmung.*

E. Schmid und F. Staffelbach, Über den spezifischen Widerstand des Tellurs. Ann. Physik [5] 29 (1937) 273—278, 4 Fig. — *Röntgendiagramm von Mantel und Kernzone eines quasiisotropen Tellurstabes.*

M. Śmiałtowski, Die Herstellung großer Einkristallproben von Metallen. Wiadomości Inst. Metalurg. Metalozn. 3 (1936) 184—188, 1 Taf. [zit. nach CZ. 108 (1937) I, 3603].

C. Strachan, The vibrations of a face-centred cubic lattice. Philos. Mag. [7] 23 (1937) 590—597, 2 Fig. — *Theor. Abhandlung; Anwendung auf Cu.*

J. J. Trillat et S. Oketani, Modifications et transformations de métaux, par chauffage dans le vide ou dans différents gaz. II. J. Physique Radium [7] 8 (1937) 93—98, 35 Fig. — *Div. Aufnahmen.*

M. M. Umanski und W. A. Krylow, Methode zur Bestimmung der Kristallorientierung in dünnen Metallfilmen. J. exp. theor. Physik 6 (1936) 684—690 [russ., zit. nach CZ. 108 (1937) I, 2741].

M. M. Umanski und W. A. Krylow, Die elektronographische Untersuchung der Struktur dünner Metallfilme. J. exp. theor. Physik 6 (1936) 691—699 [russ., zit. nach CZ. 108 (1937) I, 2741].

W. Weibke und I. Pleger, Die Ausscheidungshärtung (Vergütung) im System Kupfer-Indium und ihre Beeinflussung durch Nickel und Cadmium. Z. anorg. allg. Chem. 231 (1937) 197—216, 11 Fig. — *Pulveraufnahmen, Gitterkonstanten.*

L. Weretschiaggin und G. Kurdjumow, Röntgenographische Untersuchung der Wärmebehandlung von magnetischen Legierungen Fe—Ni—Al. Techn. Physics USSR. 2 (1935) 431—434 [zit. nach RB. 8 (1937) H. 3, 2]. — *Gitterkonstanten, Strukturuntersuchung.*

W. A. Wood, Lattice dimensions of electroplated and normal chromium. Philos. Mag. [7] 23 (1937) 984—991, 2 Fig. — *Photometerkurven.*

2. Hydride. Boride. Karbide. Silizide. Nitride. Arsenide. Antimonide. Wismutide.

S. Aoyama, Ein neues Mineral »Ruthenosmiridium«. Sci. Rep. Tōhoku Imp. Univ. Ser. I. Anniv. Vol. Honda. 1936, Okt., 527—547 [zit. nach CZ. 108 (1937) I, 4216]. — *Laueaufnahme von RuOsIr.*

K. Endō, On the oxidation of iron and cementite and some properties of iron oxides. Sci. Rep. Tōhoku Imp. Univ., first series, 25 (1937) 879—920, 34 Fig. — *Pulveraufnahmen von Fe<sub>3</sub>C und Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>.*

H. H. Frank, Zur Kenntnis des Calciumcarbides. M. A. Bredig und G. Hoffmann, I. Über eine neue kristallisierte Phase des Calciumcarbides. Z. anorg. allg. Chem. 232 (1937) 61–74, 2 Fig. —  *$\delta$ -Werte des Carbid II.*

H. H. Frank, Zur Kenntnis des Calciumcarbides. M. A. Bredig und Kin-Hsing Kon, II. Über die Darstellung von reinem Calciumcarbid und die Auffindung einer dritten kristallisierten Phase des Calciumcarbides. Z. anorg. allg. Chem. 232 (1937) 75–111, 10 Fig. — *Debyeogramme von Carbid I, II, III,  $MgC_2$ ,  $Mg_2C_2$ .*

P. Hidnert, Thermal expansion of cemented tungsten carbide. J. Res. Nat. Bur. Stand. 18 (1937) 47–52, 3 Fig. — *Pulvermethode.*

A. Iandelli e E. Botti, Sulla struttura cristallina dei composti delle terre rare con i metalli del V gruppo. — Fosfuri di lantanio, cerio e praseodimio. Atti R. Accad. Naz. Lincei, [6], Rend., Cl. sci. fis. etc. 24 (1937) 459–464. — *Pulveraufnahmen von LaP, CeP, PrP.*

V. V. Nechvolodov, X-ray determination of residual austenite. Zavodskaya Lab. 5 (1936) 1257–1258 [zit. nach CA. 31 (1937) 1725<sup>9</sup>].

P. Quensel, K. Ahlborg und A. Westgren, Minerals of the Varuträsk pegmatite. II. Allemonite. With an X-ray analysis of the mineral and of other arsenic-antimony alloys. Geol. Fören. Förhandl. 59 (1937) 135–144, 4 Fig. — *Gitterkonstanten.*

### 8. Oxyde. Hydroxyde.

G. J. Bair, The constitution of lead oxide-silica glasses: I. Atomic arrangement. J. Amer. ceram. Soc. 19 (1936) 339–347. — *Fourieranalyse.*

G. J. Bair, The constitution of lead oxide-silica glasses. II. The correlation of physical properties with atomic arrangement. J. Amer. ceram. Soc. 19

(1936) 347–358 [zit. nach CA. 31 (1937) 1673–1674].

W. Biltz, F. W. Wrigge und K. Meisel, Rheniumblau. Nachr. Ges. Wiss. Göttingen, math.-physik. Kl., Fachgr. III, N. F. 1 (1936) 161–173. — *Vergleichs-röntgenaufnahmen.*

M. C. Bloom und M. J. Buerger, On the genesis of polymorphous forms— $Sb_2O_3$ . Z. Kristallogr. [A] 96 (1937) 365–375, 1 Fig. — *Debyeogramme von Senarmontit, Mischungen von Senarmontit mit Valentinit und von Valentinit.*

V. Caglioti, Beziehungen zwischen  $AlPO_4$  und  $SiO_2$  und zwischen den Aluminophosphorsäuren und Kieselsäuren. Atti Congr. naz. Chim. pura appl. 5. I. (1936) 310–320 [zit. nach CZ. 106 (1937) I, 3113]. — *Gitterkonstanten von  $AlPO_4$ ; strukturelle Ähnlichkeit mit Cristobalit; Gitterkonstanten von Wavellit.*

S. S. Cole und H. Espenschied, Lead titanite: crystal structure, temperature of formation and specific gravity data. J. physic. Chem. 41 (1937) 445–451, 2 Fig. — *Vollständige Bestimmung von  $PbTiO_3$ .*

J. A. Crowther, H. Liebmann und C. C. Mills, Influence of X-radiation on the stability of ferrio oxide sol. Brit. J. Radiol. 9 (1936) 631–636 [zit. nach CA. 31 (1937) 2065<sup>3</sup>].

K. Endô, On the oxidation of iron and cementite and some properties of iron oxides. Sci. Rep. Tôhoku Imp. Univ. first series, 25 (1937) 879–920, 34 Fig. — *Pulveraufnahmen von  $Fe_2C$  und  $Fe_2O_3$ .*

St. Fordham und J. T. Tyson, The structure of semipermeable membranes of inorganic salts. J. chem. Soc. London 1937, 483–487, 8 Fig. — *Aufnahmen Kupferferrozyanid, Kupferhydroxyd zusammen mit Kupferferrozyanid, Bleiferrozyanid, Bleisilikat, Kupferhydroxyd, Bleihydroxyd, Ferrihydroxyd.*

J. Garrido, La textura de la brucita fibrosa  $Mg(OH)_2$ . An. Soc. Esp. Fís.



Quim. **34** (1936) 853–858, 4 Fig. — *Gitterkonstanten*.

E. Herlinger, Morphotropische Beziehungen zwischen den Modifikationen von Kieselsäure und den Feldspatstrukturen. Bull. Acad. Sci. URSS., Cl. sci. math. nat., sér. géol. **1937**, Nr. 4, 407–436, 25 Fig. — *Allg. Abhandlung geom. Art*.

V. Hicks, O. McElroy and M. E. Warga, Quartz in industrial dusts and deposits on human lung tissues: X-ray diffraction, chemical and spectrographic studies. J. Industr. Hyg. Toxicol. **19** (1937) 477–486, 3 Fig. — *Debyeogramme von Lungengewebe, Quarz und Eisengieseireistaub*.

E. G. Ivantscheva, Morphology of pigments. III. X-ray study of litharge. J. Gen. Chem. Russ. **6** (1936) 621–625. — *Aufnahmen an PbO und Pb<sub>2</sub>O<sub>3</sub>*.

W. Jander und K. Bunde, Die Zwischenzustände, die bei der Bildung des Zinkaluminates aus ZnO und Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> im festen Zustande auftreten. [14. Mitteilung über Reaktionen im festen Zustand bei höheren Temperaturen.] Z. anorg. allg. Chem. **281** (1937) 345–364, 7 Fig. — *Debyeogramme der Komponenten der unerhitzten und erhitzten Gemische*.

E. Kahane and G. Antoine, Nature of the silica found in living organisms; silica of constitution and silica of interposition. Bull. soc. chim. biol. **18** (1936) 4769–4782 [zit. nach CA. **31** (1937) 2238\*]. — *Pulveraufnahmen*.

V. Kasatotschkin and V. Kotov, Structure of potassium tetroxide. J. phys. chem. russ. **8** (1936) 620 [zit. nach BCA. A. May 1937, I, 224]. — *Vollständige Bestimmung von KO<sub>2</sub>; CaC<sub>2</sub>-Typ*.

R. M. King, A chemical and X-ray examination of metallic precipitates from enamels containing iron and cobalt oxides. J. Amer. ceram. Soc. **19** (1936) 246–249. — *Pulveraufnahmen*.

A. V. Kiselev, Structure of silicic

acid gels. Kolloid. Shurn. **2** (1936) 17–25 [zit. nach BCA. A. April 1937, I, 183].

S. Kôzu and I. Matiba, The Japanese twin of quartz (II). Fundamental and subordinate types of the twin, and a note worthy internal structure along the composition plane. J. Jap. Ass. Min. Petr. Eg. **17** (1937) Nos. 1 and 2, with num. fig. [jap.]. — *Beziehung zur Struktur*.

S. Kôzu and Sh. Watanabé, The Japanese twin of quartz (I). Morphological and optical studies, and the possible ten types of the twin, classified by the composition plane. J. Jap. Ass. Min. Petr. Eg. **17** (1937) Nos. 1 and 2, with num. fig. [jap.]. — *Beziehung zur Struktur*.

S. Kôzu, K. Takené and I. Matiba, Bipyramidal quartz from Gôroku near Sendai. J. Jap. Ass. Min. Petr. Eg. **17** (1937) Nr. 5, 25 Fig. [jap.]. — *Laueaufnahmen*.

H. Leßheim and R. Samuel, Bemerkungen über die Bindung von MgO. Current Sci. **4** (1936) 584–586 [zit. nach CZ. **107** (1936) II, 4306].

J. D. McCullough, The crystal structure of selenium dioxide. J. Amer. chem. Soc. **59** (1937) 789–794, 5 Fig. — *Vollständige Bestimmung von SeO<sub>2</sub>*.

R. Mumbrauer and R. Fricke, Untersuchungen der Bildungsweise und Struktur aktiver Beryllium- und  $\alpha$ -Eisen III-Oxyde mit der Emaniermethode Otto Hahns und mit Röntgenlicht. Z. physik. Chem. [B] **36** (1937) 1–19, 9 Fig. — *Identitätsnachweis, Photometerkurven, Teilchengrößenbestimmung*.

H. R. Nelson, The primary oxide film on iron. J. chem. Physics **5** (1937) 252–259, 8 Fig. — *Elektronenbeugungsaufnahmen; Identität mit Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>*.

H. R. Nelsen, Primary oxide film on iron. Nature, London **189** (1937) 30. — *Elektronenbeugung*.

W. H. Newhouse and J. P. Glass, Some physical properties of certain iron oxides. Econ. Geol. **31** (1936) 699–711, 3 Fig. — *Röntg. Korngrößenbestimmung*.



N. Seljakov, To what class of symmetry does ordinary ice belong? C. R. Acad. Sci. URSS. [N. S.] [4] (1936) 293—294. — *Laueaufnahmen*.

N. A. Shishacow, Two-dimensional crystals of silicon pentoxide ( $Si_2O_5$ ). Nature, London 139 (1937) 927, 1 Fig. — *Netzebenenperioden*.

N. A. Šišakov (Shishakow), Anomale Strukturen von feinkristalliner Kieselsäure. C. R. [Doklady] Acad. Sci. URSS. [N. S.] 1936, I, 19—22 [zit. nach CZ. 107 (1936) I, 3454].

V. Skola, Zerfall der Mullitphase. Keram. Rdsch. 45 (1937) 212—215, 6 Fig. — *Pulveraufnahmen von künstl. techn. Mullit und nat. Sillimanit*.

L. J. Trostel, Quartz as a devitrification product of vitreous silica. J. Amer. ceram. Soc. 19 (1936) 271—275. — *Photogramme von entglastem Glas*.

E. I. Vovz, The structure of oxide films on iron. J. phys. Chem. USSR. 6 (1935) 747—751 [zit. nach CA. 31 (1937) 2486<sup>4</sup>].

H. v. Wartenberg und K. Eckhardt, Schmelzdiagramme höchstfeuerfester Oxyde. VIII. (Systeme mit  $CeO_2$ ). Z. anorg. allg. Chem. 232 (1937) 179—187, 6 Fig. — *Debyeaufnahmen von  $Cr_2O_3$  und  $CeCrO_3$* .

E. Zintl, Orthosalze (nach Versuchen mit W. Morawietz und G. Woltersdorf). Angew. Chem. 49 (1936) 538—539 [Vortragsref.].

#### 4. Sulfide. Sulfosalze. Selenide.

##### Telluride:

C. Brosset, Zur Frage der Schwärzung von Zinnober. Naturwiss. 24 (1936) 813. — *Untersuchung des Systems  $HgS$  auf Mono- oder Enantiotropie*.

S. v. Gliszczynski und E. Stoicovici, Über orientierte Verwachsungen von Covellin auf Zinkblende. Z. Kristallogr. [A] 96 (1937) 389—395, 3 Fig. — *Strukturtheoretische Erwägungen*.

M. L. Huggins, The structure of

marcasite, arsenopyrite, and loellingite. Z. Kristallogr. [A] 96 (1937) 384—385. — *Bemerkungen zu den Arbeiten von M. J. Buerger*.

S. Kôzu, Mineralogical studies of chalcopyrite. Gakujutsu Shinkô 1 (1937) 38—46, 14 Fig. [jap.]. — *Laue-, Weißenberg- und Pulveraufnahmen*.

A. Michel, Étude des solutions solides du sulfure ferreux avec le soufre, le sélénium et l'arsenic. C. R. Acad. Sci. Paris 203 (1936) 1004—1006. — *Gitterkonstanten*.

A. Michel, Relations entre les différentes solutions solides formées par le sulfure ferreux. C. R. Acad. Sci. Paris 204 (1937) 1066—1068. — *Gitterkonstanten*.

#### 5. Halogenide.

H. Brasseur et A. de Rassenfosse, Sur la structure du groupe  $CdBr_4^{2-}$ . Bull. Soc. Roy. Sci. Liège (1937) Nr. 1, 22—24. — *Gitterkonstanten von  $BaR(CN)_4 \cdot 4H_2O$  ( $R = Pt, Pd, Ni$ ),  $BaCdCl_4 \cdot 4H_2O$ ,  $BaCdBr_4 \cdot 4H_2O$* .

A. Ferrari, Sugli esacloroaurati misti. Gazz. chim. Ital. 67 (1937) 94—98, 1 Fig. — *Strukturbestimmung von  $CsAu[AuCl_6]$* .

D. B. Gogoberidse, Untersuchung über gebogene Steinsalzflächen. Physik. Z. Sowjetunion 10 (1936) 826—830, 2 Fig. — *Reflexion der Röntgenstrahlen an durch Blöcke zerlegter Oberfläche*.

M. de Hemptinne, J. Wouters, Structure of  $BrSiCl_2$  studied by means of electron diffraction. Nature, London 139 (1937) 928. — *Abstände*.

K. A. Jensen, Die Kristallstruktur der Verbindungen  $(NH_4)_2SbBr_6$ ,  $RbSbBr_6$  und  $Rb_2SbCl_6$ . Z. anorg. allg. Chem. 232 (1937) 193—201. — *Vollständige Bestimmung*.

H. Saegusa und T. Matsumoto, On the variation with temperatures of the electrical conductivity of a thin film of  $NaCl$  and rock salt crystal. Sci. Rep. Tôhoku Imp. Univ. first series, 25 (1937)

805—816, 4 Fig. — *Aufnahmen an NaCl-Filmen.*

## 6. Borate.

H. Berman and F. A. Gonyer, Roeweite, a new mineral from Franklin, New Jersey. *Amer. Mineralogist* 22 (1937) 301—303. — *Gitterkonstanten von  $H_8(Mn, Mg, Zn)_4Ca_4B_8O_{24}$ .*

S. D. Herzriken (Gerzriken) und M. A. Rewutzkaja, Untersuchung der Intensitätsschwächung von Röntgenstrahlen durch Lithium-Beryllium-Boratglas. *J. techn. Physik [russ.: Shurnal tekhnicheskoi Fisiki]* 6 (1936) 1444—1452.

## 7. Karbonate.

O. Binder, Sur les carbonates basiques de cuivre. *C. R. Acad. Sci. Paris* 204 (1937) 1200—1202. — *Pulveraufnahmen.*

D. B. Gogoberidse und L. R. Nakaschidse, Über die mechanische Zwillingsbildung beim Kalkspat. II. Sekundäre Spaltbarkeit in der Zwillingssebene. *Physik. Z. Sowjetunion* 10 (1936) 820—825, 8 Fig. — *Beziehung zur Struktur.*

B. Y. Oke, Lattice-theory of alkaline earth carbonates. *Proc. Indian Acad. Sci. [A]* 5 (1937) 326—328. — *Theor. Abhandlung.*

## 8. Nitrate.

## 9. Phosphate.

V. Caglioti, Beziehungen zwischen  $AlPO_4$  und  $SiO_2$  und zwischen den Aluminophosphorsäuren und Kieselsäuren. *Atti Congr. naz. Chim. pura appl.* 5. I. 340—320 [zit. nach CZ. 108 (1937) I, (1936) 3113]. — *Gitterkonstanten von  $AlPO_4$ ; strukturelle Ähnlichkeit mit Cristobalit; Gitterkonstanten von Wavellit.*

V. Caglioti, Über die Struktur der Knochen. *Atti Congr. naz. Chim. pura appl.* 5. I. (1936) 320—330 [zit. nach CZ. 108 (1937) I, 3004—3005].

C. S. Hurlbut, jr., A new phosphate, bermanite, occurring with triplite in Arizona. *Amer. Mineralogist* 21 (1936) 656—664, 2 Fig. — *Gitterkonstanten von  $R_6^{III}R_3^{III}(PO_4)_8(OH)_{10} \cdot 15H_2O$ .*

P. Quensél, Minerals of the Varuträsk pegmatite. I. The lithium-manganese phosphates. *Geol. Fören. Förhandl.* 59 (1937) 77—96, 2 Fig. — *Debyeaufnahmen von Triphylit, Ferrisicklerit und Heterosit.*

## 10. Arsenate. Antimonate. Wismutate.

## 11. Chromate.

N. Matsumoto, Crystals of lead chromate produced in various inorganic and organic substances. *J. Soc. Chem. Ind. Japan* 39 (1936) 180 B. — *Gitterkonstanten von  $PbCrO_4$ .*

## 12. Molybdate. Wolframate.

## 13. Sulfate. Sulfite. Thionate.

Ph. R. Averell and G. H. Walden, jr., Chemical and X-ray investigation of barium sulfate contaminated with permanganic acid. *J. Amer. chem. Soc.* 59 (1937) 906—911, 2 Fig. — *Gitterkonstanten.*

W. Büssem und P. Gallitelli, Zur Struktur des Calcium-Halbydrats  $CaSO_4 \cdot \frac{1}{2}H_2O$ . *Z. Kristallogr. [A]* 96 (1937) 376—380, 1 Fig. — *Drehaufnahme nach [001]; Bemerkungen zur Arbeit von W. A. Caspari.*

## 14. Selenate. Tellurate.

## 15. Manganate. Rhenate.

## 16. Chlorate.

## 17. Bromate. Jodate.

B. Goßner, Über das Kristallgitter des Calciumjodates und seine Beziehung zu jenem des Kaliumjodates. *Z. Kristallogr. [A]* 96 (1937) 384—384. — *Gitterkonstanten, Raumgruppe, Diskussion der Anordnung von  $J_2O_8Ca$ .*

## 18. Osmiamate. Platinat.

## 19. Aluminate. Silikate. Titanate.

## Germanate. Zirkonate.

G. Assarsson, Zur Chemie der Hydratisierung von Kalkaluminaten und Zementen. *Zement* 26 (1937) 293–298, 344–345, 4 Fig. — *Pulveraufnahmen*.

G. J. Bair, The constitution of lead oxide-silica glasses: I, Atomic arrangement. *J. Amer. ceram. Soc.* 19 (1936) 339–347. — *Fourieranalyse*.

N. V. Below, On the statical and dynamical (nuclear) formulae of nephelite. *Festschrift für W. I. Vernadsky*, Bd. I, 584–584 [russ., mit engl. Zus.]. *Akad. Wiss. USSR*. 1936. — *Beziehung zur Struktur*.

V. Billiet, Het uranotielvraagstuk. [The uranotile problem]. *Natuurwet. Tijds.*, Gent 18 (1936) 79 [zit. nach *Min. Mag. Abstr.* 6 (1937) 430]. — *Kristallsystem von  $\text{CaO} \cdot 2\text{UO}_3 \cdot 2\text{SiO}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ ; Isomorphie mit Sklodowskit*.

A. Brammall, J. G. C. Leech, and F. A. Bannister, Paragenesis of cookeite, hydromuscovite and free gold from Ogo-fau, Carmarthenshire. *Amer. Mineralogist* 22 (1937) 344–342. — *Gitterkonstanten a, b, c von Cookeit (mkl. ?)* [Vortragsreferat].

S. Caillière, Étude de quelques silicates magnésiens à facies asbestiforme ou papyracé n'appartenant pas au groupe de l'antigorite. *Bull. Soc. Franç. Min.* 59 (1936) 352–374. — *Pulveraufnahmen, Netzebenenperioden*.

S. S. Cole and H. Espenschied, Lead titanite: crystal structure, temperature of formation and specific gravity data. *J. phys. Chem.* 41 (1937) 445–454, 2 Fig. — *Vollständige Bestimmung von  $\text{PbTiO}_3$* .

W. v. Engelhardt, Über silikatische Tonminerale. *Fortschr. Min.* usw. 21 (1937) 276–340. — *Zusammenstellung der Netzebenenperioden des Kaolinit, Dickits, Nakrits und Nontronitmineralien*.

E. Flint, About calamine crystals from

Suleiman-Sai. *Festschrift für W. I. Vernadsky*, Bd. I, 109–118 [russ., mit engl. Zus.]. *Akad. Wiss. USSR*. 1936. — *Gitterkonstanten*.

St. Fordham and J. T. Tyson, The structure of semipermeable membranes of inorganic salts. *J. chem. Soc. London* 1937, 483–487, 8 Fig. — *Aufnahmen Kupferferrocyanid, Kupferhydroxyd zusammen mit Kupferferrocyanid, Bleiferrocyanid, Bleisilikat, Kupferhydroxyd, Bleihydroxyd, Ferrihydroxyd*.

J. Foret, Synthèse sous pression des silicates de calcium hydratés. *C. R. Acad. Sci. Paris* 204 (1937) 977–979. — *Röntg. Identifikation*.

D. Giuşcă, Cristalochimie des silicates simples à terres rares. *Bul. Labor. Min. Univ. Bucuresti* vol. I (1934) 3–13, 7 Fig. — *Debyeaufnahmen von  $\text{La}_2\text{SiO}_5$ ,  $\text{Nd}_2\text{SiO}_5$ ,  $\text{Sm}_2\text{SiO}_5$ ,  $\text{Y}_2\text{SiO}_5$ ,  $\text{La}_2\text{Si}_2\text{O}_7$ ,  $\text{Nd}_2\text{Si}_2\text{O}_7$  und  $\text{Sm}_2\text{Si}_2\text{O}_7$* .

E. Herlinger, Morphotropische Beziehungen zwischen den Modifikationen von Kieselsäure und den Feldspatstrukturen. *Bull. Acad. Sci. URSS, Cl. sci. math. nat., sér. géol.* 1937, Nr. 1, 407–436, 25 Fig. — *Allg. Abhandlung geom. Art*.

S. Kondo and T. Yamauchi, A study of calcium aluminates. VI. Hydration of tricalcium aluminate. *J. Jap. ceram. Assoc.* 44 (1936) 346–322 [zit. nach *CA*. 31 (1937) 1978<sup>a</sup>]. — *Gitterkonstante*.

J. de Lapparent, Les «argiles» des terres à Foulon. Sonderdruck. — *Netzebenenperioden von Kaolinit, Halloysit, Montmorillonit und Attapulgite*.

C. E. Marshall, The constitution of the clay minerals. *Sci. Progress* 30 (1936) 422–433, 2 Fig. — *Allg. Überblick*.

W. J. McCaughey, Contributions of mineralogy to ceramic technology and research. *J. Amer. ceram. Soc.* 20 (1937) 31–42. — *Kurzer Überblick über Silikatstrukturen*.

A. Ja. Mikei, Schema einer rationellen Klassifizierung der Silikate. *Ukrain.*



chem. J. 9, 472–74 [zit. nach CZ. 107 (1936) I, 3199].

P. Schläpfer und P. Esenwein (röntg. Messungen von E. Brandenberger), Untersuchungen über die Einwirkung von Äthylenglykol und Glycerin auf verschiedene Kalziumaluminathydrate und Doppelsalze. — Untersuchungen über die Bestimmung des freien Kalkes und des Kalziumhydroxydes in Zementklinkern, Zementen, Schlacken und abgebundenen hydraulischen Mörteln. Ber. Nr. 109 der Eidg. Materialprüfungsanstalt an der E. T. H. Zürich, 1937. — Auch Schweizer Archiv 2 (1936) H. 2. — Röntg. Identitätsnachweis.

G. M. Schwartz, Alteration of spodumene to kaolinite in the Etta Mine. Amer. J. Sci. [5] 33 (1937) 303–307, 1 Fig. — Pulveraufnahmen.

J. Sekanina et J. Wyart, Sur la stilbite. Bull. Soc. Franç. Min. 59 (1936) 377–383, 4 Fig. — Gitterkonstanten, Raumgruppe.

I. D. Starinkevitch-Borneman, Die Aufstellung und die Prüfung chemischer Formeln einiger Titanisilikate aus den Chibina-Tundren. Festschrift für W. I. Vernadsky, Bd. II, 735–755 [russ., mit dtsh. Zus.]. Akad. Wiss. USSR. 1936. — Strukturchemische Abhandlung.

## 20. Vanadate. Niobate. Tantalate. Verbindungen seltener Erden.

### 21. Komplexverbindungen.

H. Brasseur et A. de Rassenfosse, Étude cristallographique du nickelocyanure de strontium à cinq molécules d'eau. Bull. Soc. Roy. Sci. Liège (1936) Nr. 8–10, 199–203. — Gitterkonstanten, Raumgruppe.

H. Brasseur et A. de Rassenfosse, Étude cristallographique du palladocyanure de strontium à cinq molécules d'eau. Bull. Soc. Roy. Sci. Liège, Séance 21. 1.

1937, Nr. 1. — Gitterkonstanten, Raumgruppe von  $\text{SrPd}(\text{CN})_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ .

H. Brasseur et A. de Rassenfosse, Sur la structure du groupe  $\text{CdBr}_4^{2-}$ . Bull. Soc. Roy. Sci. Liège (1937) Nr. 1, 22–24. — Gitterkonstanten von  $\text{BaR}(\text{CN})_4 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$  ( $R = \text{Pt}, \text{Pd}, \text{Ni}$ ),  $\text{BaCdCl}_4 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ ,  $\text{BaCdBr}_4 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ .

St. Fordham and J. T. Tyson, The structure of semipermeable membranes of inorganic salts. J. chem. Soc. London 1937, 483–487, 8 Fig. — Aufnahmen Kupferferrozyanid, Kupferhydroxyd zusammen mit Kupferferrozyanid, Bleiferrozyanid, Bleisilikat, Kupferhydroxyd, Bleihydroxyd, Ferrihydroxyd.

K. A. Jensen, Über die Konstitution der Erythro- und Rhodochromsalze. Z. anorg. allg. Chem. 232 (1937) 257–266, 1 Fig. — Debyeogramme von Rhodo- und Erythrobromid, Rhodo- und Erythrochlorid, basischem Rhodo- und Erythrobromid, basischem Rhodo- und Erythrochlorid.

O. Kraus, Zur kristallographischen und chemischen Kenntnis der niederen Hydrate von Heteropolysäuren. Naturwiss. 25 (1937) 250–251. — Gitterkonstanten und Raumgruppe von  $\text{H}_4\text{SiW}_{12}\text{O}_{40} \cdot 14\text{H}_2\text{O}$ ; Gitterkonstante des 5-Hydrats.

O. Kraus, Untersuchungen über das Kristallgitter von Heteropolysäuren und deren Salzen. 4. Mitteilung. Molekülgröße und Kristallgitter des triklinen Eisensilikowolframats,  $\text{FeH}(\text{SiW}_{12}\text{O}_{40}) \cdot 20\text{H}_2\text{O}$ . Z. Kristallogr. [A] 96 (1937) 330–335. — Gitterkonstanten.

R. Rigamonti, Struttura dei cupri-ferro cianuri. Nota I. Ferrocianuri di rame e ferrocianuri di rame e potassio. Gazz. chim. Ital. 67 (1937) 137–146, 3 Fig. — Vollständige Bestimmung von  $\text{Cu}_2\text{Fe}(\text{CN})_6$ ,  $\text{Cu}_2\text{R}_2\text{Fe}(\text{CN})_6$  [ $R = \text{K}$ ].

R. Rigamonti, Struttura dei cupri-ferrocianuri. — Nota II. Ferrocianuri di rame e cationi monovalenti. Gazz. chim. Ital. 67 (1937) 146–158. — Netzebenenperioden von  $\text{CuR}_2\text{Fe}(\text{CN})_6$  [ $R = \text{Li}, \text{Na}$ ].



$NH_3$ , Rb],  $Cu_2Fe(CN)_6$ ,  $CuK_2Fe(CN)_6$ ,  $CuH_2Fe(CN)_6$ ,  $CuTl_2Fe(CN)_6$ .

## 22. Organische Verbindungen.

A. Alberto, Note on the control of the chemical stability of nitrocelluloses by Röntgenographys. Ann. acad. brasil. sci. 8 (1936) 324–322 [zit. nach CA. 31 (1937) 3260<sup>8</sup>].

K. Banerjee and K. L. Sinha, Structure of aromatic compounds. Part. I, Acenaphthene. Indian J. Physics 11 (1937) 21–35. — *Gitterkonstanten, Raumgruppe, Parameter der C-Atome.*

N. S. Bayliss, Atomic radii from parachor data and from electron diffraction data. J. Amer. chem. Soc. 59 (1937) 444–447, 1 Fig. — *Allg. Abhandlung.*

L. O. Brockway, The structures on the fluoro-chloromethanes and the effect of bond type on chemical reactivity. J. phys. Chem. 41 (1937) 185–195. — *Disk. ib. 347. — Überblick.*

P. Capron and S. L. T. Perlinghi, The structure of dibromodichloromethane. Bull. soc. chim. Belg. 45 (1936) 730–734 [zit. nach CA. 31 (1937) 2999<sup>6</sup>]. — *Elektronenbeugung.*

G. Centola, Structure of the acetylcellulose which is soluble in acetone, xcellites. Ann. chim. applicata 26 (1936) 788–793 [zit. nach CA. 31 (1937) 2417<sup>8</sup>].

G. L. Clark and E. A. Parker, Diffraction of X-rays at very small angles by cellulose and rayons. Science 85 (1937) 203–204 [zit. nach BCA. A. May 1937, I, 226].

G. F. Davidson, The molecular structure of cellulose. I. A review of current theories. J. Textile Inst. 27 (1936) P 144–158 [zit. nach CA. 31 (1937) 1999<sup>8</sup>].

G. F. Davidson and W. A. Richardson, The molecular structure of cellulose and starch. Sci. Progress 31 (1936) 68–77. — *Allg. Überblick.*

B. S. Dželepov, Eine Methode zur Untersuchung der Röntgeninterferenzen

in Flüssigkeiten. Physik. Z. Sowjetunion 11 (1937) 157–167, 7 Fig. — *Intensitätskurven für Benzol, Methylalkohol, Äthylalkohol und Styrol.*

E. Guth und S. Rogowin, Über die mechanischen Eigenschaften von Fäden und Filmen, die aus Zellulose und ihren Derivaten hergestellt wurden. Sitz. Ber. Akad. Wiss. Wien, math.-nat. Kl., Abt. IIa, 145 (1936) 531–547, 3 Fig. — *Beziehung zur Struktur.*

E. Havinga und J. de Wael, Untersuchungen monomolekularer Filme mit Hilfe von Elektronenstrahlen. Rec. Trav. chim. Pays-Bas 56 (1937) 375–381, 2 Fig. — *Aufnahmen von Bariumstearatfilm auf Nitrozellulose und auf Gold.*

A. I. Kitaigorodskii, Structure of aminoacetic acid. J. phys. Chem. (USSR.) 8 (1936) 756–760 [zit. nach CA. 31 (1937) 2061–2062]. — *Gitterkonstanten; Strukturvorschlag.*

E. Mack, jr., Remarks on molecular structure and van der Waals forces. J. phys. Chem. 41 (1937) 221–231, 5 Fig. — *Disk. ib. 321. — Überblick.*

C. Matano, Intensity distribution in Debye rings due to various fibre structures. I. General theory. II. Spiral fibre structures of cellulose and fibroin fibres. J. Soc. chem. Ind. Japan 39 (1936) 478–481 B, 481–483 B [zit. nach BCA. A. March 1937, I, 118].

Y. Matsunaga, X-ray investigation of serium. J. Soc. chem. Ind. Japan 39 (1936) 465 B. [zit. nach BCA. A. March 1937, I, 118].

M. Prasad, L. A. de Sousa, and J. Shanker, X-ray investigation of triphenyl-methane. J. Univ. Bombay 5 (1936) II, 409–413 [zit. nach BCA. A. April 1937, I, 172]. — *Gitterkonstanten, Raumgruppe.*

I. Sakurada und K. Hutino, Übt Micell-Oberflächen-Reaktion irgendeinen Einfluß auf die Gitterstruktur des nicht reagierten Anteils? II (Abstr.) Bull. Inst. phys. chem. Res. 16 (1937) 22.

A. Salmony, Röntgenographische Untersuchungen der Makro- und Mikrostruktur bei der Gummi- und Guttaperchawarenfabrikation. *Caoutchouc et Guttapercha* 33 (1936) 17717—20 [zit. nach CZ. 108 (1937) I, 2478].

O. Schmidt, »Freie« und »nichtfreie«, »lockere« und »festgebundene« Valenzelektronen des Kohlenstoffes in organischen Substanzen. *Z. Elektrochem.* 43 (1937) 238—246. — *Beziehung zum metallischen Zustand.*

J. Shanker and M. Prasad, Crystal structure of hydrazobenzene. *Current Sci.* 5 (1937) 387 [zit. nach CA. 31 (1937) 3357<sup>9</sup>]. — *Gitterkonstanten, Raumgruppe.*

J. J. Trillat et R. Fritz, Étude, au moyen des rayons X, de l'orientation des acides gras sur des supports graphités. Applications à la lubrification. *J. chim. physique* 34 (1937) 136—139, 6 Fig. — *Aufnahmen an Stearinsäure.*

## 23. Biologisch wichtige Substanzen.

W. T. Astbury, Die röntgenographische Untersuchung von Proteinfasern. *Text. Manufacturer* 62. 236, 238. *Text. Recorder* 54 Nr. 639. 36. 35. 1936 [zit. nach CZ. 107 (1936) II, 3805].

W. T. Astbury, X-ray structure of proteins. *Nature, London* 139 (1937) 641. — *Vortragsreferat.*

J. D. Bernal, I. Fankuchen, Structure types of protein »crystals« from virus infected plants. *Nature, London* 139 (1937) 923—924, 1 Fig. — *Anordnung bestimmt.*

H. Biermann, New X-ray spectroscopical studies of animal fibres. *Monatsh. Seide, Kunstseide* 42 (1937) 48—50, 93—94 [zit. nach CA. 31 (1937) 3290<sup>6</sup>]. — *Literaturübersicht seit 1921.*

V. Caglioti, Über die Struktur der Knochen. *Atti Congr. naz. Chim. pura appl.* 5. I (1936) 320—330 [zit. nach CZ. 108 (1937) I, 3004—05].

G. L. Clark and J. H. Shenk, X-ray diffraction studies of globular proteins.

I. Egg albumin. *Radiology* 28 (1937) 58—67 [zit. nach CA. 31 (1937) 1829<sup>1</sup>].

G. L. Clark and J. H. Shenk, X-ray diffraction studies of globular proteins.

II. Hemoglobins. *Radiology* 28 (1937) 144—156 [zit. nach CA. 31 (1937) 2621<sup>9</sup> bis 2622<sup>3</sup>].

G. L. Clark and J. H. Shenk, X-ray diffraction studies of globular proteins.

III. The action of formaldehyde on proteins. *Radiology* 28 (1937) 357—361 [zit. nach CA. 31 (1937) 3071<sup>1</sup>].

A. Frey-Wyssling, Über die optische Unterscheidung der verschiedenen Zellulosearten. S. A. Sonderband der Mikrochemie »Molisch-Festschrift« (1936) 106—117. — *Beziehung zum Gitter der nativen und Hydrat-Zellulose.*

A. Frey-Wyssling, Über das submikroskopische Raumsystem der Textilfasern. *Naturwiss.* 25 (1937) 79—80. — *Ausmessung nicht gittermäßig geordneter Bereiche.*

A. Frey-Wyssling, Über die röntgenometrische Vermessung der submikroskopischen Räume in Gerüstsubstanzen. *Protoplasma* 27 (1937) 372—411, 16 Fig. — *Vermessung mittels Teilchengrößenbestimmung von kolloidalen Au- und Ag-Niederschlägen.*

C. Henschen, Die kristalline Struktur des Knochens in ihren Beziehungen zur Physiologie und Pathologie des Skeletts. Einführungsbeispiel in die Pathologie des feinbauartigen Zustandes (Leptopathologie). *Schweiz. Med. Wochenschr.* 67 (1937) 153—157, 182—185, 202—204, 223—225, 19 Fig. — *Überblick.*

V. Hicks, O. McElroy and M. E. Warga, Quartz in industrial dusts and deposits on human lung tissues: X-ray diffraction, chemical and spectrographic studies. *J. Industr. Hyg. Toxicol.* 19 (1937) 177—186, 3 Fig. — *Debyeogramme von Lungengewebe, Quarz und Eisengießereistaub.*

J. R. Katz, Röntgenspektrographie von weichem Naturkautschuk. *India*

Rubber J. 92 (1936) 806—817 [zit. nach CZ. 108 (1937) I, 2478].

F. Klötzer und G. Wiedmann, Röntgenographische Feststellung von Additionsverbindungen der Sterine und der Gallensäuren. Med. Klinik 82 (1936) 1305—1306 [zit. nach CZ. 108 (1937) I, 2787].

K. I. Krailov, Investigation of structure of rubber by electron diffraction. J. exp. theor. Phys. USSR. 5 (1935) 524—533 [zit. nach BCA. A. May 1937, I, 226].

A. Küntzel, Reaktionen zwischen Gerbstoffen und dem Gerüsteiweißkörper der Tierhaut. Angew. Chem. 50 (1937) 308—313, 5 Fig. — *Faserdiagramm der kollagenen Faser (naß gespannt und dann getrocknet)*.

K. H. Meyer and C. Ferri, The elastic properties of elastic and collagen fibers and their molecular significance. Arch. ges. Physiol. (Pflügers) 238 (1936) 78—90 [zit. nach CA. 31 (1937) 1831<sup>1</sup>].

K. H. Meyer et H. Wehrli, Comparaison chimique de la chitine et de la cellulose. Helv. chim. Acta 20 (1937) 353—362. — *Chem. Abhandlung; Beziehung zur Struktur*.

P. Nilakantan, X-ray studies of wood, lignin and wood-cellulose. Proc. Indian Acad. Sci. [A] 5 (1937) 166—174, 12 Fig. — *Chem. Behandlung und deren Wirkungen*.

R. D. Preston and W. T. Astbury, The structure of the wall of the green alga *Valonia ventricosa*. Proc. Roy. Soc. [B] 122 (1937) 76—97, 11 Fig. — *Faserdiagramme*.

St. J. Przylecki, The properties of proteins as a function of their fine structure. Monatsh. 69 (1936) 243—269 [zit. nach CA. 31 (1937) 2620—2621].

R. Robinson, Molecular architecture of some plant products. IX. Congr. intern. quim. pura aplicada (Madrid) 5 (1934) 17—38 (Pub. in 1936) [zit. nach CA. 31 (1937) 1845<sup>5</sup>].

W. J. Schmidt, Über die Orientierung der Kristallite im einzelnen Schmelzprisma (zur Mitteilung von J. Thewlis) Naturwiss. 25 (1937) 283—284, 1 Fig. — *Replik*.

G. Shearer, The X-ray microscope. Brit. J. Radiol. [N. S.] 9 (1936) 30—37, 5 Fig. — *Faseraufnahmen; Überblick*.

J. Thewlis, Über die doppelte Faserstruktur des menschlichen Zahnschmelzes. Naturwiss. 25 (1937) 283. — *Replik*.

## 24. Technisches. Materialprüfung.

E. Abel and F. Halla, Anomalous behaviour of mortar coats. Ind. Eng. Chem. 29 (1937) 330—333 [zit. nach CA. 31 (1937) 3232<sup>2</sup>].

J. B. Austin, The use of penetrating radiations in the measurement of the porosity of refractory brick. J. Amer. ceram. Soc. 19 (1936) 29—36, 4 Fig. — *Anwendung von  $\gamma$ - und Röntgenstrahlen*.

G. I. Axenow, Die Bestimmung der elastischen Spannungen in feinkristallinen Aggregaten nach der Debye-Scherrer-methode unter Berücksichtigung der Anisotropie. Physik. J. Ser. A. J. exp. theoret. Physik [russ.] 4 (1936) 627—42.

W. H. Barnes, Diffraction of X-rays by old specimens of «frozen» rubber. Canad. J. Res. [B] 15 (1937) 156—158, 1 Fig.

A. Baroni, Studio coi raggi elettronici della grafitizzazione di alcuni nerofumi industriali. Atti R. Accad. Naz. Lincei [6], Rend., Cl. sci. fis. etc. 24 (1937) 456—458. — *Techn. Abhandlung*.

Blei oder Beton gegen Röntgenstrahlen. Engin. News-Record 117 (1936) Nr. 49, 648 [zit. nach Metallwirtsch. 16 (1937) 482]. — *Bleiäquivalente des Betons*.

W. G. Burgers, Praktische Anwendungen der röntgenographischen Materialuntersuchung. X. Philips' Techn. Rdsch. 2 (1937) 93—95, 3 Fig. — *Röntgenbilder von Nickeleisenband für Pupinspulenkerne in verschiedenen Fertigungsstadien*.



L. Doussin und F. Fournier, Über das Walzen von Magnesium-Aluminiumlegierungen. Publ. sci. techn. Ministère de l'Air Nr. 85, 25 p., 1936 [zit. nach CZ. 107 (1936) II, 2985].

W. L. Fink und D. W. Smith, Die Aushärtung von Aluminiumlegierungen. I. Aluminium-Kupferlegierungen. Metals Technol. 8, Nr. 4; techn. publ. Nr. 706. 10 p. june 1936 [zit. nach CZ. 107 (1936) II, 2983].

R. Glocker, Röntgenographische Bestimmung elastischer Spannungen in Werkstücken. Arch. techn. Messen L. 69 (1937) V 132–14, DK 624–386. 1: 620. 1. — *Allg. Überblick.*

M. Guillot and G. Geneslay, Identification by the Debye-Scherrer method of certain constituents of copper corrosion patinas. Bull. soc. chim. [5] 4 (1937) 125–129 [zit. nach CA. 81 (1937) 2571<sup>9</sup>].

M. A. Gurewitsch, Massenkontrolle von hohlen zylindrischen Werkstücken mit Röntgenstrahlen. Betriebs.-Lab. [russ.: Sawodskaja Laboratorija] 5 (1936) 322–323 [zit. nach CZ. 107 (1936) II, 1238].

A. C. Hanson, M. P. Christensen, and R. J. H. Cochran, Durchlässigkeit von Beton für Röntgenstrahlen. Trans. electrochem. Soc. 69 (1936) Prepint 12, 8 S. [zit. nach CZ. 107 (1936) I, 4349].

M. Iguchi and F. Schoßberger, Röntgenographic investigations of stretched vulcanized rubber. Rubber Chem. Techn. 10 (1937) 121–125 [zit. nach CA. 81 (1937) 2861<sup>9</sup>].

International Association for Testing Materials. Summary, Nature, London 139 (1937) 765–768. — *U. a. Röntgenmethodisches.*

R. M. King, Mechanics of enamel adherence: XIII, A review of the theoretical explanation of metal particles in ground coats and some pertinent experiments. J. Amer. ceram. Soc. 20 (1937) 53–55. — *Röntg. Untersuchungen an Email.*

H. Kostron und E. Ruppel, Röntgendurchstrahlung zum Sichtbarmachen des Primärgefüges. Z. Metallkde. 29 (1937) 163–168, 19 Fig. — *Röntgenschatenbilder an Gußstücken.*

H. Möller und F. Gisen, Über die Wiederholbarkeit der Ergebnisse bei der Bestimmung von elastischen Spannungen mit Röntgenstrahlen. Mitt. K. W.-Institut Eisenforsch. Düsseldorf, 19 (1937) Abh. 319, Lief. 4, 57–59. — *Messungen in zwei Laboratorien.*

E. A. W. Müller, Hohlanodenröhre für die Röntgendurchstrahlung. Arch. Eisenhüttenwes. 10 (1937) 481–483, 36 Fig. — *Anwendung auf Materialprüfung.*

W. W. Netschwolodow, Röntgenographische Methode zur quantitativen Bestimmung von Restaustenit. Betriebs.-Lab. 5 (1936) 1257–1258 [russ., zit. nach CZ. 108 (1937) I, 4149].

N. Riehl und K. G. Zimmer, Untersuchungen über die Zeichenschärfe von Verstärkerfolien aus verschiedenen Materialien. Fortschr. Röntgenstr. 55 (1937) 386–390, 3 Fig. — *Materialprüfung.*

M. Roš, Das Holz als Baustoff. I. Schweiz. Kongr. Förderg. Holzverwertung Bern 1936. — *Röntgenogramm von Holz-Zellulose.*

A. Salmony, Röntgenographische Untersuchungen der Makro- und Mikrostruktur bei der Gummi- und Guttaperchawarenfabrikation. Caoutchouc et Gutta-percha 33 (1936) 17717–20 [zit. nach CZ. 108 (1937) I, 2478].

F. Singer, Barium aluminium silicates as refractories and their use for different technical purposes. Trans. ceram. Soc. 85 (1936) 389–396 [zit. nach CA. 81 (1937) 3224<sup>9</sup>].

□ Symposium on radiography and X-ray diffraction methods. Hrsg. v. d. Amer. Soc. f. Testing Materials Philadelphia, Pa. 1937, Amer. Soc. f. Testing Materials. 350 p., 195 Fig., \$ 4



[zit. nach Techn. Zeitschriftenschau 22 (1937) 85].

M. Widemann, Über Verstärker als Hilfsmittel der Röntgenprüfung metallischer Körper. Fortschr. Röntgenstr. 55 (1937) 391–398, 3 Fig. — *Materialprüfung*.

## 25. Gemenge verschiedener Stoffarten.

G. Assarsson, Zur Chemie der Hydratisierung von Kalkaluminaten und Zementen. Zement 26 (1937) 293–298, 311–315, 4 Fig. — *Pulveraufnahmen*.

Th. de Camargo und P. Vageler, Zur Frage der  $q$ - und  $T$ -Werte der Mineralböden Brasiliens (I). Ernährg. Pflanze 33 (1937) 84–87. — *Anwendung der Röntgenanalyse auf Bodenmaterial und Perumtite erwähnt*.

G. L. Clark, R. E. Grim, and W. F. Bradley, Notes on the identification of minerals in clays by X-ray diffraction. Z. Kristallogr. [A] 96 (1937) 322–324, 4 Fig. — *Pulver-, Faser- und Schwenkaufnahmen*.

G. L. Clark, F. F. Riecken and D. H. Reynolds, X-ray diffraction studies of two-micron fractions of some genetic soil profiles. Z. Kristallogr. [A] 96 (1937) 273–286, 3 Fig. — *Pulveraufnahmen an Kalzit, Quarz, Biotit, Muskowit, Bentonit, Montmorillonit, Kaolinit, Halloysit und Gemischen*.

W. v. Engelhardt, Über silikatische Tonminerale. Fortschr. Min. usw. 21 (1937) 276–340. — *Zusammenstellung der*

*Netzebenenperioden des Kaolinit, Dickits, Nakrits und Nontronitminerale*.

R. E. Grim and R. H. Bray, The mineral constitution of various ceramic clays. J. Amer. ceram. Soc. 19 (1936) 307–314. — *Resultate der Röntgenanalyse*.

C. E. Marshall, The constitution of the clay minerals. Sci. Progress 30 (1936) 422–433, 2 Fig. — *Allg. Überblick*.

T. Nakai and Y. Fukami, Untersuchungen über Systeme aus Kieselsäure, Tonerde und Magnesia. J. Soc. chem. Ind., Japan [Suppl.] 89 (1936) 230B–232B. — *Röntg. Untersuchungen verwendet*.

T. Nakai und Y. Fukami, Untersuchungen über die innere Struktur hochtonerhaltiger Porzellane und feuerfester Stoffe. J. Soc. chem. Ind., Japan [Suppl.] 89 (1936) 251B–252B [zit. nach CZ. 108 (1937) I, 3041].

P. Schläpfer und P. Esenwein (röntg. Messungen von E. Brandenberger), Untersuchungen über die Einwirkung von Äthylenglykol und Glycerin auf verschiedene Kalziumaluminathydrate und Doppelsalze. — Untersuchungen über die Bestimmung des freien Kalzes und des Kalziumhydroxydes in Zementklinkern, Zementen, Schlacken und abgebundenen hydraulischen Mörteln. Ber. Nr. 109 der Eidg. Materialprüfungsanstalt an der E. T. H. Zürich, 1937. — Auch Schweizer Archiv 2 (1936) H. 2. — *Röntg. Identitätsnachweis*.

# Untersuchungen an Kobalt und im System Kobalt-Kohlenstoff<sup>1)</sup>.

Von Wilhelm Fr. Meyer.

## Disposition.

A. Einleitung und Problemstellung . . . . .	145
B. Apparatur und Ausgangsmaterial . . . . .	146
C. I. Die Modifikationen des Kobalts bis zum Schmelzpunkt . . . . .	147
1. Frühere Untersuchungen über Kobalt und seine Umwandlungs- punkte bei 460° und 1100° C . . . . .	147
2. Umwandlung des Kobalts durch mechanische Einflüsse . . . . .	149
3. Heißaufnahmen des Kobalts . . . . .	154
II. Die Kristallarten im System Kobalt-Kohlenstoff . . . . .	155
1. Literatur über Kobaltkarbide . . . . .	155
2. Versuche zur Kobaltkarbidherstellung mittels $C_6H_6$ . . . . .	156
3. Einwirkungen von Leuchtgas auf Kobalt von 230—470° C . . . . .	157
4. Einwirkung von Leuchtgas auf Kobalt bei Temperaturen von 500—1200° C . . . . .	161
D. Zusammenfassung . . . . .	168

## A. Einleitung und Problemstellung.

Vorliegende Arbeit liefert einen Beitrag zu den Untersuchungen über die Stabilität der verschiedenen Kobaltmodifikationen und über die Kohlenstoffverbindungen dieses Metalls. In dem Temperaturbereich von Raumtemperatur bis zum Schmelzpunkt des Kobalts ist die Gitteränderung dieses Metalles in mehreren Arbeiten bestimmt worden (1—7)<sup>2)</sup>. Nach diesen Arbeiten besitzt Kobalt bei 467° C einen Umwandlungspunkt, unterhalb dessen die hexagonale Modifikation und oberhalb dessen die kubische Modifikation stabil ist. Über eine Umwandlung bei 1100° gehen die Meinungen auseinander.

Für die Modifikationsumwandlung sind von Wassermann (8) und Dehlinger (9) Gittertranslationen durch mechanische Kräfte angenommen worden. Über mögliche Verbindungen oder Mischkristalle sind nur wenige Arbeiten (10—13) vorhanden, die zu verschiedenen Resultaten kommen. Strukturuntersuchungen sind in diesem Gebiet noch nicht vorgenommen worden. Sie sollen in dieser Arbeit auf röntgenographischer Grundlage ausgeführt werden.

1) Als Dissertation an der Philosophischen Fakultät Greifswald eingereicht.

2) S. Literaturverzeichnis.

### B. Apparatur und Ausgangsmaterial.

Der Kobalt, der verwendet wurde, war von Kahlbaum geliefert und mit dem Vermerk »reinst« versehen. Bei Röntgenaufnahmen nach der Debye-Scherrer-Methode wurden nur Reflexionen von hexagonalem  $\alpha$ - und kubischen  $\beta$ -Kobalt beobachtet. Die Kobaltstäbchen, die bei der Arbeit gebraucht wurden, hatten einen Durchmesser von 1,3 mm. Sie wurden durch Pressen und Hämmern hergestellt. Röntgenaufnahmen zeigten, daß die Stäbchen nicht zu dick waren und die innersten Linien dicht neben dem Primärstrahl im Debye-Scherrer-Photogramm nicht verschatteten. Die Untersuchungen bei hohen Temperaturen wurden in einem Quarzofen ausgeführt. Er hatte seitlich ein Ansatzrohr, durch welches das Kobaltstäbchen beobachtet werden konnte, und durch das die Temperaturmessungen, im Gebiet sichtbaren Glühens, mittels eines Pyrometers ausgeführt wurden. Außerdem wurde hier das Thermoelement aus Platin-Platin-Rhodium eingeführt, das durch ein Quarzrohr gegen Kohlenstoffeinflüsse geschützt war. Mit dem Thermoelement wurden die Temperaturen im Bereich von 210—550° C gemessen. Zur Erzeugung von Temperaturen bis 550° wurde der Quarzofen in eine Muffel mit elektrisch geheiztem Eisendraht eingebettet. Darüber hinausgehende Temperaturen wurden durch direkten Stromdurchgang durch das Kobaltstäbchen erhalten. An den Enden der 0,32 cm dicken Molybdänzuleitungen war das zu behandelnde Kobaltstäbchen mit Eisen- oder Wolframspiralen befestigt. Die aus Pulver gepreßten Stäbchen brauchten in den Spiralen eine gewisse Beweglichkeit, da sie sonst beim Einsetzen mittels der langen Molybdänstäbe zerbrachen. Es wurde darauf geachtet, daß gute Kontakte vorhanden waren, damit das Stäbchen möglichst gleichmäßig glühte. In einigen Fällen kamen Kobaltstäbchen zur Verwendung, die bei 700—800° C zusammengesintert waren. Die Temperaturregelung geschah durch vorgeschaltete Widerstände.

Die monochromatischen Röntgenaufnahmen nach der Debye-Scherrer-Methode wurden mit einer Müller-Röhre mit  $Fe-K_{\alpha}$ -Strahlung gemacht. Die  $K_{\beta}$ -Strahlung wurde durch eine Manganfolie praktisch vollkommen absorbiert. Um vollständige und deutliche Photogramme zu bekommen, wurden die Aufnahmen bis zu 5 Stunden ausgedehnt. Es wurde mit einer Spannung von 30 KV bei einer Stromstärke von 11 mAmp. gearbeitet. Der Kammerradius betrug 28,5 mm, der Abstand zweier gleich indizierter Linien in Millimetern entspricht also dem doppelten Glanzwinkel in Winkelgraden. Für genaue Messungen mußten Referenzlinien beigefügter bekannter Substanzen zu Hilfe genommen werden.

### C. I. Die Modifikationen des Kobalts bis zum Schmelzpunkt.

#### 1. Frühere Untersuchungen über Kobalt und seine Umwandlungspunkte bei 460° und 1100° C.

Kobalt und die reversible Umwandlung seiner polymorphen Kristallarten sind bereits mehrfach der Gegenstand von Untersuchungen gewesen, die die verschiedensten physikalischen Meßmethoden zur Anwendung brachten. Alle Forscher stimmen darin überein, daß Kobalt in zwei Modifikationen auftritt, und zwar in der hexagonalen  $\alpha$ -Modifikation mit den Achsenlängen  $a = 2,514 \text{ \AA}$  und  $c = 4,107 \text{ \AA}$  und in der kubischen  $\beta$ -Modifikation mit der Kantenlänge des flächenzentrierten Elementarwürfels  $a = 3,554 \text{ \AA}$  (1). Es wurde festgestellt, daß unter den verschiedensten Bedingungen hergestellter Kobalt bei Raumtemperatur beide Modifikationen enthält. Bei geglühtem Kobalt wurde die Schnelligkeit des Abkühlens hierfür als Grund erkannt, und zwar wurde bei langsamer Abkühlung eine vollständigere Umwandlung im hexagonalen Kobalt erreicht als bei schneller. So wurde festgestellt, daß bei tiefen Temperaturen die hexagonale Modifikation die stabile ist. Beide Kristallarten sind ferromagnetisch.

Masumoto (2) fand durch Messungen der elektrischen Leitfähigkeit und der thermischen Ausdehnung, daß der Umwandlungspunkt oberhalb 400° C liegen muß. Bei Temperatursteigerung begann die Umwandlung bei etwa 450° C und war bei 477° C vollständig. Bei Abkühlung wurde vollständige Umwandlung erst bei 403° C festgestellt (s. Fig. 1). Auch Hendricks (3) fand in diesem Temperaturbereich die Umwandlung durch Röntgenuntersuchungen bei  $400^\circ \pm 20^\circ \text{ C}$ . Er machte die Annahme, daß Masumotos Temperaturbestimmungen durch die Trägheit der Strukturänderung beeinflusst sind. A. Schulze (4) fand durch Messungen des elektrischen Widerstandes bei verschiedenen reinen Kobaltarten den Bereich dieser Umwandlung bei steigender Temperatur zwischen 440° und 467° C. Die Rückumwandlung erlitt eine beträchtliche Verzögerung, sie ging bis 350° C (s. Fig. 2).

Kurve *a* bzw. *I* ist jeweils die des reinsten Produktes. Es ist daraus zu ersehen, daß, abgesehen von den Verschiebungen der Kurven durch Unreinheiten im Pulver, die Umwandlungen des Kobalts nicht plötzlich erfolgen, sondern allmählich, wie die Schleifen in den Kurven zeigen. Bei plötzlicher Umwandlung ergäbe sich ein Kurvenverlauf wie bei Thallium, das ebenfalls von Schulze durch Widerstandsmessungen untersucht worden ist (Fig. 3).

Bei Kobalt entstehen die Schleifen in den Kurven dadurch, daß die Messungen Mischwerte zwischen dem Widerstand des umgewandelten



und des noch nicht umgewandelten Metalles ergeben. Der Umwandlungspunkt ist durch die erwähnten Arbeiten bei  $467^{\circ}\text{C}$  festgelegt.

Die Ansichten, ob bei Temperaturen um  $1100^{\circ}\text{C}$  ein zweiter Umwandlungspunkt liegt, gehen auseinander. Es wurde vermutet, daß bei

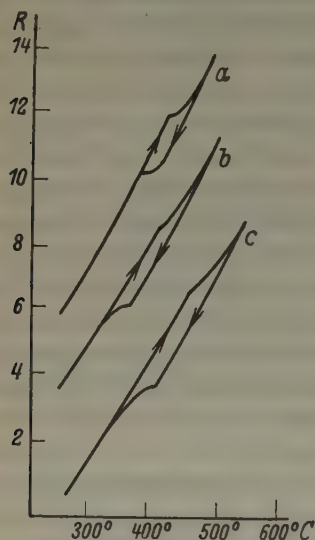


Fig. 1.

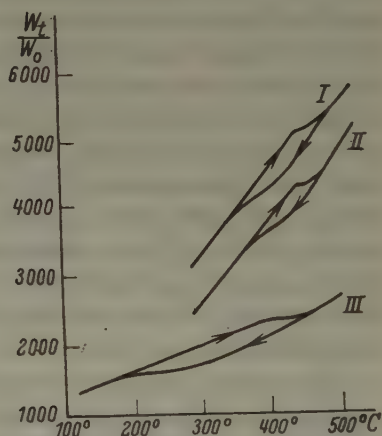


Fig. 2.

dieser Temperatur noch eine Umwandlung kubisch-hexagonal eintritt. Von Honda wurde der Curiepunkt des Kobalts bei  $1115^{\circ}\text{C}$  gefunden.

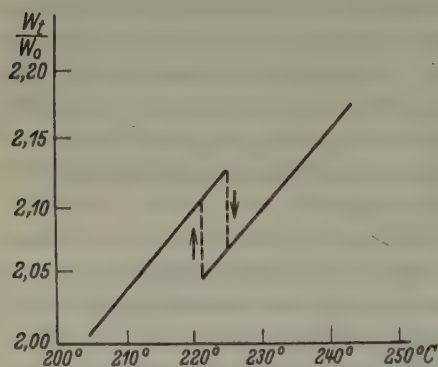


Fig. 3.

Nach Guertler (5) vollzieht sich bei dieser Temperatur eine reversible Umwandlung zweier polymorpher Kristallarten. Auch Ruer (6) kommt zu diesem Ergebnis. Der Übergang von der kubischen in die hexagonale Modifikation wird ferner von Wahl (7) vertreten. Masumoto (2) nimmt an, daß es sich bei der Umwandlung vom ferromagnetischen in den paramagnetischen Zustand nicht um eine Modifikationsänderung, sondern um

eine allmähliche Änderung der magnetischen Eigenschaften mit der Temperatur handelt. Hendricks (3) schließt aus Röntgenaufnahmen

an Proben, die auf verschiedenen hohe Temperaturen um  $1000^{\circ}\text{C}$  erhitzt worden waren, daß ein Umwandlungspunkt von der kubischen in die hexagonale Modifikation bei  $1015 \pm 20^{\circ}\text{C}$  liegt. Der Nachweis eines zweiten Umwandlungspunktes auf röntgenographischer Grundlage ist nur bei Hendricks geführt und dürfte auf einer experimentellen Täuschung beruhen, auf die später noch eingegangen wird. A. Schulze(4) untersuchte den elektrischen Widerstand und die Thermokraft bei diesen Temperaturen. Er fand die magnetische Umwandlung bei  $1128^{\circ}\text{C}$ . Schulze weist darauf hin, daß der Verlauf der Kurve des elektrischen Widerstandes im Bereich des magnetischen Umwandlungspunktes verschieden von dem im allotropen ist. Bei letzterem zeigt die Schleife in den Kurven sprunghafte Änderung des Widerstandes, also das Auftreten einer neuen Modifikation. Bei ersterem haben wir dagegen nur eine Richtungsänderung der Kurve. Widerstandsmessungen am Curiepunkt von Nickel und  $A_2$ -Punkt von Eisen ergaben die gleiche Richtungsänderung. Dort tritt kein Modifikationsumschlag ein, und so zog A. Schulze den Analogieschluß, daß wir es auch beim Kobalt am Curiepunkt nicht mit einer Modifikationsänderung zu tun haben.

## 2. Umwandlung des Kobalts durch mechanische Einflüsse.

G. Wassermann (8) hat in seiner Arbeit »Über die Umwandlung des Kobalts« folgende Ergebnisse erhalten.

In gewalztem Kobaltblech fand er eine hexagonale Textur, und zwar war die Hauptlage der Kristalle im Blech so, daß die hexagonale Achse in der Ebene Blechnormale—Walzrichtung unter einem Winkel von  $20^{\circ}$  zur Blechnormalen ausstach. Außerdem fand er, daß das hexagonal gewalzte Blech nach Überschreiten des Umwandlungspunktes, also wenn es die kubische Modifikation angenommen hatte, bei der darauf folgenden Abkühlung nicht wieder in die bei dieser Temperatur stabile hexagonale Modifikation überging, sondern die kubische Modifikation behielt. Temperaturen bis  $467^{\circ}\text{C}$  hatten keinen Einfluß auf diese kubischen Bleche. Nur durch erneutes Walzen oder Erhitzen auf mehr als  $900^{\circ}\text{C}$  und darauffolgende Abkühlung nahm das Blech wieder die hexagonale Modifikation an.

Aus den sehr engen Beziehungen, in denen die beiden dichtest gepackten Gitter zueinander stehen, nimmt er an, daß die Umwandlung des Kobalts nicht unter Kornzerfall eintritt, sondern durch eine Verschiebung bestimmter Atomschichten parallel einer Oktaederfläche bzw. der Basis. Und zwar läßt er gekoppelte Atome diese Schiebung ausführen. Als Schiebungselemente nimmt er folgende Werte an:

Gleitebene	(0001) hex = (111) kub.
Ebene der Schiebung	(1120) hex = (110) kub.
Richtung der Schiebung	[1010] hex = [112] kub.

In dem dendritenartigen Bau eines Bleches sieht er die Bestätigung seiner Annahme. In einem aus der Schmelze erstarrten, durch langsame Abkühlung hexagonal gewordenen Kristallaggregat sind nach Wassermann hexagonale Kristallite in 4 Vorzugsrichtungen ineinander verstrickt. Die Umwandlung eines regulären Einkristalles in die hexagonale Modifikation würde demnach so vor sich gehen, daß die Lagen der vier Oktaederflächen als 4 Basislagen von 4 verschiedenen hexagonalen Kristallen wiederkehren. Dieselben Umwandlungselemente nimmt Dehlinger (9) bei seinen Untersuchungen an Kobalteinkristallen an.

Meine Untersuchungen über die Umwandlung durch Pressen hatten folgendes Ergebnis. Mittels der oben beschriebenen Preßform wurden kleine Stäbchen aus Kobalt hergestellt. Das Ausgangspulver, das mit Zaponlack auf eine Glaskapillare gebracht worden war, zeigte im Röntgenphotogramm beide Modifikationen, und zwar fand ich Reflexionen, die der nach Hulls Gitterwerten berechneten Tabelle I entsprechen. Die viergliedrigen Indizes beziehen sich auf den hexagonalen, die dreigliedrigen auf den regulären Kobaltkristall.

Tabelle I.  
Kobalt regulär und hexagonal.

Indizes	$\phi$	Indizes	$\phi$
1010	26,35	1120	50,24
111	28,09	1013	56,48
0002	28,07	311	64,38
1011	30,15	1122	64,33
200	32,94	2021	66,67
1012	40,29	222	70,35
220	50,26		

In den meisten Fällen liegen kubische und hexagonale Linien übereinander. Das entspricht der bereits früher gewonnenen Erkenntnis, die auch von Wassermann seinen Vorstellungen zugrundegelegt wurde, daß das hexagonale Gitter des Kobalts durch die entsprechenden Transformationsgleichungen aus dem regulären abgeleitet werden kann.

Durch Pressen gelang es mir, die kubische Modifikation in die hexagonale zu überführen. Die Umwandlungsgeschwindigkeit wuchs mit dem Preßdruck. Die Preßstücke wurden nicht merklich erwärmt. Charakte-

ristisch für das kubische Gitter sind im Röntgenphotogramm, wie aus Tabelle I hervorgeht, nur die 200- und die 222-Linie.

Die in Fig. 4 und 5 abgebildeten Filme sind noch mit den bei allen Aufnahmen hervorgetretenen Fehlern behaftet, die durch Abweichungen der Stäbchendicke, des Kammerradius, der Kammerzentrierung und der Divergenz des Primärlichtes zu erklären sind.

Bei schwacher Pressung war die 200-Linie gerade noch erkennbar. Die 222-Linie war noch kräftig, aber merklich diffus geworden (s. Fig. 4a). Durch stärkeres und länger dauerndes Pressen konnte an anderen Kobaltstäbchen erreicht werden, daß die 200-Linie vollständig verschwand, die 222-Linie war in entsprechenden Aufnahmen noch breiter und verschwommener geworden (s. Fig. 4b). Schließlich konnte die Umwandlung soweit geführt werden, daß auch die 222-Linie verschwand, die Umwandlung war in den behandelten Preßstücken also vollständig (s. Fig. 4c). Die äußeren hexagonalen Linien zeigen in den Filmen ebenso wie die kubischen einen diffusen Hof.

Durch das Diffuswerden und Verschwinden der 200-Linie und der 222-Linie kommt zum Ausdruck, daß in dem Gitter durch den Druck gewisse Gitterdeformationen eintreten. Die  $\vartheta$ -Werte in der Formel  $\sin \vartheta = \lambda/2d$  haben durch die  $d_{hkl}$ -Änderung innerhalb eines jeden Kristalles nicht mehr den gleichen Wert. Daß die äußeren Linien, z. B. die 222-Linie, im Debye-Scherrer-Photogramm durch die Gitterdeformation diffus werden und die Erscheinung an den inneren Linien nicht wahrnehmbar ist, erklärt sich aus der Abbildungsgeometrie. Man kann sich den Unterschied zwischen den inneren und äußeren Linien des Filmes klarmachen, wenn man eine homogene Deformation zugrunde legt. Das Diffuswerden der einzelnen  $hkl$ -Linien entspricht einer Streuung der entsprechenden  $d_{hkl}$ -Werte. Stellt man sich diese Streuung durch das Nebeneinanderbestehen einer Reihe von deformierten Gittern vor und untersucht die Linienverschiebung für ein homogen erweitertes Gitter gegenüber dem normalen Gitter, so zeigt sich, daß die Reflexionen mit einem großen  $\vartheta$ -Wert viel empfindlicher gegen Gitteränderungen sind als solche mit einem kleinen  $\vartheta$ . Betrachtet man die Linienverschiebung auf dem Film für die Reflexion an demselben Netzebenensatz in verschiedenen Ordnungen, dann wird diese Sachlage besonders deutlich, wie eine Rechnung am Beispiel der (111)-Netzebene des kubischen Gitters ergibt.

Sei die Kantenlänge des normalen Gitters =  $a$  und die lineare Erweiterung durch den Faktor  $c$  bestimmt, so werden die Unterschiede zwischen dem  $\vartheta_{111}$  des normalen und dem des erweiterten Gitters mit  $\Delta\vartheta_{111}$  bzw. für  $\vartheta_{222}$  mit  $\Delta\vartheta_{222}$  bezeichnet. Dann ist:



$$\sin \vartheta_{111} = \frac{\lambda}{2} \cdot \frac{1}{d_{111}} = \frac{\lambda}{2a} \sqrt{3}$$

$$\sin (\vartheta_{111} + \Delta \vartheta_{111}) = \frac{1}{c} \cdot \frac{\lambda}{2a} \cdot \sqrt{3}$$

$$\sin \vartheta_{222} = \frac{\lambda}{2} \cdot \frac{1}{d_{222}} = \frac{\lambda}{a} \cdot \sqrt{3}$$

$$\sin (\vartheta_{222} + \Delta \vartheta_{222}) = \frac{1}{c} \cdot \frac{\lambda}{a} \cdot \sqrt{3}.$$

Beträgt die Vergrößerung des  $\sin \vartheta_{111}$

$$v = \frac{\lambda}{2a} \sqrt{3} \left(1 - \frac{1}{c}\right),$$

dann beträgt die Vergrößerung des  $\sin \vartheta_{222}$

$$\frac{\lambda}{a} \sqrt{3} \left(1 - \frac{1}{c}\right) = 2v.$$

Die Verbreiterung der Linie (222) beträgt 0,75 mm = 1,5°, also die Vergrößerung von  $\vartheta_{222} = 45'$ . Für das normale Gitter ist  $\vartheta_{222} = 70^\circ 28'$ , für das veränderte Gitter  $71^\circ 13'$ . Hieraus ergibt sich für das normale  $\vartheta_{111} = 28^\circ 7' = 28,12^\circ$ , für das veränderte Gitter  $28^\circ 15' = 28,25^\circ$ , also eine Linienverbreiterung von  $0,13^\circ$  entsprechend 0,065 mm. Eine so geringe Linienverbreiterung läßt sich aber auf dem Film nicht mehr ausmessen, deshalb erscheinen die Reflexionslinien mit niedriger Indizesquersumme auch während des Umwandlungsvorganges noch verhältnismäßig scharf. Die Zustandsänderung wird so vor allem nur an den äußeren Linien, bei den höheren Reflexionen, bemerkbar.

Um die Umwandlungsträgheit zu untersuchen, wurde ein in der beschriebenen Weise bei Raumtemperatur vollkommen hexagonal gepreßtes Kobaltstäbchen auf  $700^\circ \text{C}$  gebracht. Nach der Abkühlung zeigte sich, daß es vollkommen kubisch geblieben war (Fig. 5a). Es war also hier dasselbe eingetreten wie bei Wassermanns gewalztem Blech. Alle Umwandlungen, sowohl die durch Temperaturveränderung wie die durch Pressung bewirkten, werden durch eine Betrachtung ihrer Energieinhalte verständlich. Nach den Erfahrungen der Thermodynamik wäre ein Diagramm der Dampfdrucke  $p$  bei steigender Temperatur zu erwarten, wie es in Fig. 6 dargestellt ist. Auf der Abszisse ist die Temperatur aufgetragen, auf der Ordinate der zugehörige Dampfdruck in einem willkürlichen Maßstab. Die bei tiefer Temperatur stabile hexagonale Modifikation (Kurve  $a$ ) geht bei dem Umwandlungspunkt in die kubische über, die in diesem Bereich stabil ist (Kurve  $b$ ). Dies entspricht der normalen reversiblen Umwandlung.

Die Betrachtungsweise wird nicht geändert durch spezielle Annahmen über eine Umwandlung durch Gitterschiebungen, wie sie von G. Wassermann und U. Dehlinger auf Grund von geometrischen Feststellungen

am Ausgangs- und am rekristallisierten Metall beobachtet wurde. Folgen wir der Tammannschen Vorstellung, so vollzieht sich die Umwandlung bei bestimmter Temperatur und bestimmten Druck, indem zunächst Keime, Kristallisationszentren, gebildet werden. Die Keimhäufigkeit, die Zahl der in Raum- und Zeiteinheit entstehenden Kristallisationszentren ist bei Raumtemperatur für hochschmelzende Kristalle praktisch = 0.

Von den Zentren aus schreitet die Modifikationsänderung nach allen Seiten mit einer Geschwindigkeit fort, die ebenfalls bei Raumtemperatur verschwindend klein ist. Bei Kobalt ist die Keimhäufigkeit und Wachstumsgeschwindigkeit am Umwandlungspunkt ( $467^{\circ}$ ) bereits so gering,

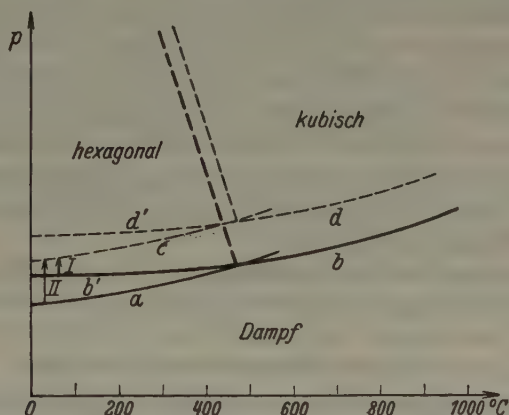


Fig. 6.

daß bei großer Abkühlungsgeschwindigkeit und normalem, unbearbeitetem Kobalt noch ein beträchtlicher Teil der Probe bei Raumtemperatur aus unterkühltem kubischen Kobalt besteht. Durch Zufügung von Bearbeitungsenergie, also durch Walzen oder Pressen, wandeln sich die metastabilen, kubischen Kristalle in deformierte hexagonale um (Pfeil I).

Aber auch diese hexagonale Modifikation hat dabei Deformierungsenergie aufgenommen, die Dampfdruckkurve des so entstandenen hexagonalen Kobalts (Kurve *c*) liegt im Diagramm höher als die normale Kurve *a*. Durch Deformation geht auch der normale spannungsfreie hexagonale Kobalt in die energiereichere hexagonale Form über, wie durch Pfeil II angedeutet ist.

Die hexagonalen *c*-Kristalle gehen bei Erwärmung auf ca.  $500^{\circ}\text{C}$  in die über  $467^{\circ}\text{C}$  stabile kubische Modifikation über.

Sonderbarerweise hat aber der aus *c*-Kobalt gebildete kubische Kobalt (*d*) andere Eigenschaften als das normale (der Dampfdruckkurve *b*

entsprechende) Metall. Beim Abkühlen und Durchlaufen des Umwandlungspunktes zeigt sich, daß die aus *c*-Kristallen entstandene kubische Modifikation nicht reversibel ist. Dies ist vielleicht durch die Hypothese zu erklären, daß die Deformationsenergie der *c*-Phase bei der Umwandlung in die kubische Modifikation nicht abgegeben wurde, sondern daß deformierter kubischer Kobalt aus dem deformierten hexagonalen entstanden ist. Seine Dampfdruckkurve soll im Diagramm durch Kurve *d* veranschaulicht werden. Die Abkühlung der *d*-Phase auf Zimmertemperatur führt zum metastabilen deformierten kubischen Kobalt mit Dampfdrücken entsprechend der Kurve *d'*. Bei der Wassermannschen Vorstellung kann man annehmen, daß die Deformationsspannung eine Art von Gleitflächenblockierung bewirkt und den Umschlag verhindert. Man muß erwarten, daß sich der Metallzustand *b'* beim Erwärmen, Umwandeln und Rekristallisieren anders verhält als *d'*. Es gelang jedoch nicht, die beiden Vorgänge voneinander zu trennen. Bei den Umwandlungen wurde keine Kornvergrößerung beobachtet. Wahrscheinlich stellt jedes einzelne Korn einen von dem Nachbarkorn getrennten Kristalliten vor, der nicht über seine Grenzen hinauswächst.

Bei Erhitzung von Kobaltpreßkörpern wurde auch Rekristallisation beobachtet, sie trat aber erst bei ca. 900° C auf.

### 3. Heißaufnahmen des Kobalts.

Die verschiedenen Ansichten über eine Strukturänderung des Kobalts bei höheren Temperaturen, oberhalb 1000° C, wurden bereits diskutiert. Es wurden nun bei verschiedenen hohen Temperaturen um 1400° C mit der von C. Leiß, Berlin, hergestellten Röntgenkammer für Heißaufnahmen Photogramme hergestellt. Zur Abschirmung des vom glühenden Kobaltstäbchen ausgehenden natürlichen Lichtes wurde eine Aluminiumfolie um den Film herumgewickelt. Mit Rücksicht auf die Röntgenstrahlenabsorption durch diese Folie mußten die Belichtungszeiten wesentlich erhöht werden. Außerdem hatte die Aluminiumfolie noch die unangenehme Eigenschaft, daß aus dem Schleifkontakt in der heizbaren Aufnahmekammer verdampfendes Quecksilber mit ihr reagiert, es entstanden kleine Kristallbäumchen auf der Folie, und durch die so entstehenden Löcher wurden einige Filme von gewöhnlichem Licht geschwärzt. Die  $\beta$ -Strahlung der Eisen-Antikathode wurde auch bei langer Belichtungszeit durch ein Manganfilter vollständig absorbiert. Dauerndes Drehen des Kobaltstäbchens konnte nicht durchgeführt werden, da bei den angegebenen Temperaturen das Stäbchen durch die Reibung der Stromzuführung im Quecksilberkontakt abriß. Alle Filme, die im kubischen

Temperaturbereich oberhalb von 900° C hergestellt wurden, enthielten nur die kubischen Linien, niemals hexagonale.

Bei diesen hohen Temperaturen trat stets eine deutliche Rekristallisation ein, wie sie Wassermann an seinem Kobaltblech beobachtet hatte. Sie war auf dem Film daran zu erkennen, daß einzelne kräftige Beugungsflecken in den noch schwach vorhandenen Debye-Scherrer-Linien erschienen. Sie zeigten, daß die kristallographischen Achsen der neu entstandenen Kristallkörnchen beliebig orientiert waren. Da das untersuchte Kobaltstäbchen stets, wenn auch nur in geringem Maße, kalt bearbeitet worden war, ist die Rekristallisation genau so wie bei Wassermanns gewalztem Blech zu erklären.

Die kubischen Linien, die auch bei Temperaturen um 1100° C allein auf dem Photogramm sichtbar waren, zeigen, daß bis zu diesen Temperaturen keine zweite Modifikationsänderung eintritt.

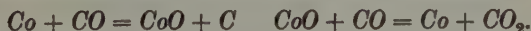
## II. Die Kristallarten im System Kobaltkohlenstoff.

### 1. Literatur über Kobaltcarbide.

In den Ansichten über das Auftreten der Kobaltcarbide ist noch keine Übereinstimmung erzielt. Eine zusammenfassende Arbeit auf diesem Gebiet haben Ruff und Keiling (10) geliefert. Sie haben aus der Kohlenstoffaufnahme von Kobaltschmelzen verschiedener Temperatur auf eine Bildung von  $\text{Co}_3\text{C}$  mit 6,36% Kohlenstoff geschlossen. Im Anschluß des Regulus fanden sie nur Graphit und machten deshalb die Annahme, daß das gebildete  $\text{Co}_3\text{C}$  sehr rasch wieder zerfällt. Schenk, Krägeloh und Eisenstecken (11) nehmen  $\text{Co}_3\text{C}$  bei der Methanspaltung als Zwischenprodukt an. Fischer und Bahr (12) kohlten Kobalt mit CO bei 270° C auf. Aus der Gewichtszunahme schlossen sie auf die Verbindung  $\text{Co}_3\text{C}_2$ , die wieder in  $\text{Co}_3\text{C} + \text{C}$  zerfällt, wie ihre Methanwerte angaben, wenn sie molekularen Wasserstoff über diese Reaktionsmasse leiteten. Sie stellten folgende Formel auf:



Sabatier und Senderens glaubten dagegen nicht an eine Aufkohlung, sondern an eine Oxydation entsprechend der Gleichung



Beim Eisen läßt sich das intermediäre Oxyd nachweisen, beim Kobalt dagegen nicht. Diese Annahme führt nach Fischer und Bahr zu der Formel:





Die von Fischer und Bahr angenommene Bildung von  $Co_3C_2$  und der Zerfall in  $Co_3C + C$  wurde später von Bahr und Jenssen (13) bestritten. Bei ihrer Arbeit fanden sie durch Aufkohlung bei 225–230° C ein Carbid, das sich der Zusammensetzung nach mit 9,24% C dem  $Co_3C$  nähert. Ihre Untersuchungsmethode war gravimetrisch, und ebenso wie bei Fischer und Bahr wurde die Methanbildung aus molekularem Wasserstoff über dem Carbid zur Bestimmung des prozentualen C-Gehaltes benutzt. Das von Fischer und Bahr gefundene  $Co_3C$  soll danach ein Gemisch aus  $Co_3C$  und Kohle sein.

## 2. Versuche zur Carbidherstellung im Benzoldampf.

Als erstes wurde die Reaktion zwischen Kobalt und Benzoldampf bei einer Reihe von Temperaturen geprüft. Ein Wasserstoffstrom ging durch eine mit Benzol gefüllte Waschflasche und wirkte in dem oben beschriebenen Quarzofen auf das erhitzte Kobaltstäbchen ein. Zur Temperaturmessung wurde ein Platin-Platinrhodiumelement möglichst dicht an den Versuchskörper herangebracht. Nach jedem Versuch wurde das Kobaltstäbchen im Strom des Reaktionsgases abgekühlt.

Erhitzungen des Kobaltstäbchens im Reaktionsgas auf 230–270° C während 55 bzw. 75 Stunden sowie Erhitzungen auf 500° C während 10–20 Stunden lieferte keine sichtbare Veränderung des Stäbchens. Das Stäbchen blieb blank. Kohlenstoffabscheidungen traten nirgends hervor. Auch das Röntgenbild stimmte mit dem des Ausgangspulvers überein.

Bei beginnender Rotglut (600° C) zeigte sich eine Kohlenstoffabscheidung. Wenn das Metallstäbchen ungleichmäßig glühte, schied sich auf den dunklen Stellen kein Kohlenstoff ab. Stets glühte die Übergangszone zwischen blanken und kohlenstoffbeladenem Metall heller als die Umgebung und schob sich während des Versuchs längs des Stäbchens vor. Röntgenaufnahmen dieser Stäbchen zeigten trotzdem nur normale Kobaltreflexe.

Ähnlich verliefen die Versuche zwischen 800° und 1000° C und im Temperaturgebiet um 1200° C. Die Kohlenstoffabscheidung wurde durch Temperaturerhöhung beschleunigt. Nach dem Erkalten zeigte es sich, daß das Kobaltstäbchen durch und durch mit Kohlenstoff durchsetzt war, wobei die Festigkeit des Stäbchens wesentlich abnahm. Im Bruch zeigte sich statt des blanken Metalls eine kohlige Masse, die im Debye-Scherrer-Photogramm die Linien des Graphits neben den Linien des Kobalts ergab. Eine Veränderung der Gitterdimensionen der reinen Substanzen wurde nicht beobachtet. Daß noch kubischer Kobalt vorhanden war,

ist nach dem vorhergehenden vielleicht durch eine besonders starke Gitterverlagerung der Pulverkörnchen zu erklären.

Zusammenfassend ergibt sich, daß die Abscheidung von festem Kohlenstoff aus Benzoldampf auf Kobalt erst von etwa  $600^{\circ}\text{C}$  an erfolgt. Die Zersetzungsgeschwindigkeit steigt mit der Temperaturerhöhung an, dabei wird stets das Kobaltstäbchen völlig mit Kohlenstoff durchsetzt. Es hat den Anschein, als ob die Zersetzung des Kohlenwasserstoffs eine Oberflächenwirkung des Kobaltmetalls ist. Veränderungen an den Gitterwerten konnten in keinem Fall festgestellt werden.

Die Versuche zur Herstellung von Kobaltcarbiden — Kristallarten oder Mischkristallen — im Benzoldampf sind also negativ verlaufen.

### 3. Einwirkung von Leuchtgas auf Kobalt von $230\text{--}470^{\circ}\text{C}$ .

Da von anderer Seite Carbidbildung mit Kobalt und Kohlenoxyd erzielt worden war, versuchte ich, Kobalt-Kohlenstoffverbindungen auf ähnliche Weise herzustellen. Statt des reinen  $\text{CO}$ -Gases verwendete ich Leuchtgas aus der städtischen Gasleitung. Das Gas enthielt neben Wasserstoff, Methan und anderen Kohlenwasserstoffen vor allem  $\text{CO}$  und  $\text{CO}_2$ . Es wurde genau so wie der vorher verwendete, mit Benzoldampf beladene Wasserstoff in den Ofen geleitet, in dem sich das Kobaltstäbchen bei Temperaturen bis  $550^{\circ}\text{C}$  auf einer Quarzunterlage bei darüber hinausgehenden Temperaturen in den bereits beschriebenen Wolfram-Spiralen befand. Die Abkühlung geschah wiederum im Strom des Reaktionsgases.

Die erhaltenen Produkte waren je nach der angewendeten Temperatur verschieden.

a) In der ersten Versuchsreihe bei  $230^{\circ} \pm 5^{\circ}\text{C}$  bedeckte sich das Kobaltstäbchen meist mit einer schwarzen Ausscheidung, während der Metallkern wieder normalen metallischen Glanz zeigte, und dem Augenschein nach aus reinem Kobalt bestand. In einigen Fällen aber hatte das Kobaltstäbchen eine gelbbraun metallisch glänzende Färbung angenommen. Alle Versuche dauerten über 70 Stunden. Die röntgenographische Untersuchung der gelbbraun glänzenden Kobaltstäbchen lieferte den Film Fig. 5b. In der ersten Ausmessung wurden keine Abweichung von den normalen Kobaltreflexen gefunden. Der Versuch, genauere Linienabstände nach der Methode von G. Kettmann (14) zu erhalten, führte nicht zum Ziel. Ich benutzte deshalb »Referenzlinien« zur Vergrößerung der Genauigkeit. Auf die gesinterten Stäbchen wurde Blattgold so aufgelegt, daß der belichtende Primärstrahl zum Teil auf Gold überdeckte, zum Teil auf freie Präparatstellen auftraf. Das ver-

wendete Blattgold war nicht rein, so daß ich seine Gitterkonstante erst mit Hilfe des reinen Kobaltpräparates eichen mußte.

Aber auch auf diese Weise waren Gitteränderungen des gelbbraunen Präparats gegenüber dem reinen Kobalt nicht nachzuweisen.

Nach 14 Tagen hatte dasselbe Stäbchen nicht mehr den vollen metallischen Glanz, und die erwähnte schwarze Abscheidung, die auch im Innern des Stäbchens gefunden wurde, war vermehrt.

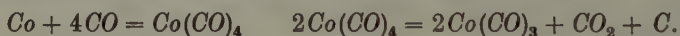
Nach 75 Tagen war der gelbbraun metallische Glanz vollständig verschwunden, sowohl im Innern des Stäbchens als auch auf der Oberfläche war die schwarze Abscheidung noch stärker geworden. Auch in diesen Fällen entsprach das röntgenographische Bild dem des normalen reinen Kobalts.

Dasselbe Bild ergab sich bei Versuchen, die bei Temperaturen bis zu 270° C auf 70 Stunden ausgedehnt wurden.

b) Ging ich mit der Temperatur über 270° C hinaus, so war keine braune Färbung mehr zu sehen, nur die schwärzliche Abscheidung war vorhanden und in ihrer Dicke noch verstärkt.

Weitere Versuche bei 300–470° C lieferten dasselbe Resultat wie bei 270°, das Röntgenbild zeigte die Linien des  $\alpha$ - und  $\beta$ -Kobalts.

Es lag nun nahe, zu vermuten, daß der gelbbraune Kristall ein Carbonyl  $Co(CO)_4$  sei, und daß die entstehende schwarze Masse ein Carbonyl sei, das sich nach folgender Formel gebildet hat:



Das  $Co(CO)_3$  mit Kohlenstoff vermischt müßte demnach die schwarze Masse sein, die sich in und auf dem Stäbchen abgesetzt hatte. Wenn dies der Fall wäre, so müßte das Carbonyl amorph sein, da sonst bei der vorhandenen Menge unbedingt Reflexionen auf dem Film auftreten müßten. Ich hatte aber auf keinem der von den gelblich-braunen Stäbchen angefertigten Photogramme irgendeine neue Reflexlinie. Nach dem negativen Ausfall der röntgenographischen Feststellung ist also das Auftreten der gelbbraunen Färbung kein genügender Grund, um an der Feststellung bei Hofmann (16) zu zweifeln, daß sich das Carbonyl erst bei höherem Druck bildet.

Ich gelangte zu der Annahme, daß ich es bei den gelbbraun glänzenden Stäbchen mit einer Umsetzung zwischen Kobalt und Kohlenstoff zu tun hatte, die aber wieder zerfällt. Die schwarze Abscheidung auf dem Stäbchen wurde also als Kohlenstoff angesprochen, der atomar aus den Kobaltkristallen herauswandert und sich in diesem besonders reaktionsfähigen Zustand zu kleinen Graphitkriställchen (Ruß) zusammenlagert.



Eine Klärung der am Kobalt beobachteten Erscheinungen suchte ich durch Vergleich mit den von anderer Seite im System Nickel—Kohlenstoff erhaltenen Beobachtungen zu erzielen. Jacobson und Westgren (15) geben in ihrer Arbeit über das System Nickel-Kohlenstoff an, daß Nickel im  $CO$ -Strom bei  $270^{\circ}C$  Kohlenstoff aufnimmt. In der Debye-Scherrer-Aufnahme fanden sie in diesem Fall ein hexagonales Gitter mit dichtester Kugelpackung. Aus gravimetrischen Messungen errechneten sie die Zusammensetzung des Carbides zu  $Ni_3C$ . Sie mußten hieraus auf eine hexagonale Kristallart  $Ni_3C$  schließen, die nicht isomorph mit  $Fe_3C$  und dem im folgenden nachgewiesenen  $Co_3C$  ist. Aus der Ähnlichkeit der Gitterkonstanten mit denen einer dichtesten Gitterpackung schließen sie auf eine Einlagerungsstruktur, d. h. das Gitter des Nickels ist auch in dieser Verbindung mit sehr geringer Änderung der Abstände erhalten, und der Kohlenstoff hätte sich nur in die bei hexagonalem Nickelgitter vorhandenen Lücken eingelagert. Wobei sie noch besondere Annahmen über die Regelmäßigkeit der Einlagerung und Reflexionsfähigkeit der  $C$ -Atome machen. Hierzu steht nun das Verhältnis der Atomradien  $R_{Metall} : R_{Metalloid}$  in Widerspruch, das von Hägg als Maß für die Möglichkeit des Auftretens einer Einlagerungsstruktur gegeben wurde. Dieser Quotient soll  $\geq 1,7$  sein. Bei dem System Nickel—Kohlenstoff hätten wir aber einen Quotienten 1,63, und eine Einlagerungsstruktur wäre also zu verwerfen. Jacobson und Westgren beseitigen diesen Widerspruch in ihrer Arbeit, indem sie sich eine Vorstellung über die Stabilität ihrer Verbindung durch Überlegungen zu gewinnen suchen, die sich an die Arbeit von Hägg (17) über Mangannitride anschließt. Hägg hatte Mangan im  $NH_3$ -Strom erhitzt und erhielt verschiedene durch Debye-Scherrer-Aufnahmen unterscheidbare Mangannitride. Aus thermodynamischen Überlegungen schließt er, daß bei dem geringen Partialdruck des monoatomaren Stickstoffs von  $10^{-12}$  Atm. bei  $450^{\circ}C$  keine merkliche Nitridmenge geliefert werden kann. Die Stickstoffaufnahme soll deshalb durch ein Diffusionsgleichgewicht bestimmt werden.  $NH_3$  soll in das Mangan hineindiffundieren und dort dissoziiert werden. Der Wasserstoff diffundiert dann schneller wieder heraus als der Stickstoff, und so erhält man nach Hägg die verschiedenen Mangannitride.

Derselbe Vorgang kann für die Kohlenstoffaufnahme im Kobalt verantwortlich gemacht werden. Das  $CO$  diffundiert in den Kobalt hinein, dort wird es dissoziiert, und nun diffundiert der Sauerstoff schneller heraus als der Kohlenstoff. So entsteht bei  $230-270^{\circ}C$  der gelblich-braune Mischkristall, der sich durch den Farbumschlag zu erkennen gibt.



Nimmt man an, daß die gelblichbraune Masse das Reaktionsprodukt des Diffusionsgleichgewichtes ist, so lassen sich alle bisher geschilderten Erscheinungen auf dieser Grundlage erklären. Bei  $230^{\circ}\text{C}$  geht der Zerfall des gebildeten Mischkristalls so langsam vonstatten, daß ein kohlenstoffreiches Reaktionsprodukt erhalten wurde, bei  $270^{\circ}\text{C}$  war nur mehr wenig Kohlenstoff im Kobalt zurückgeblieben, woraus sich die schwächer gelblichbraune Färbung erklärt. Gleichsinnig hiermit zeigt das bei  $270^{\circ}\text{C}$  erhaltene Präparat eine größere C-Abscheidung. Bei  $300\text{--}450^{\circ}\text{C}$  diffundiert der Kohlenstoff aus dem Kobaltkohlenstoff-Mischkristall bereits so schnell heraus, daß nur mehr die sehr reichliche Kohlenstoffabscheidung als Anzeichen für den bereits beendeten Zerfall zu finden ist. Außerdem hatte sich bei  $450^{\circ}\text{C}$  der Kohlenstoff nur rund um das Stäbchen abgesetzt, was für eine große Geschwindigkeit der Bildung und des Zerfalls des Mischkristalls sprechen würde; nur die äußeren Kobaltkristalle haben sich daran beteiligt.

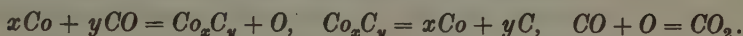
Die bei  $230\text{--}270^{\circ}\text{C}$  erhaltenen Reaktionsprodukte zerfielen auch bei Raumtemperatur langsam in derselben Weise. Es ist also in dieser Arbeit der von Jacobson und Westgren bei  $\text{Ni}_3\text{C}$  angenommene Zerfall beim  $\text{Co}_x\text{C}_y$ -Mischkristall sichtbar geworden.

Oben beschriebenen Versuchen entsprechend wurde nun angenommen, daß das  $\text{CO}$  an der Kobaltreaktion beteiligt ist. Die Kohlenwasserstoffe, die sich auch im Leuchtgas befinden, dürften sich ähnlich wie Benzol verhalten und mit dem Kobalt keine Reaktion eingehen. Daß das  $\text{CO}$  reagiert und nicht das im Leuchtgas befindliche  $\text{CO}_2$ , wurde durch folgenden Versuch sichtbar gemacht. Das  $\text{CO}_2$  wurde durch vorgeschaltete Waschflaschen mit  $\text{Ba}(\text{OH})_2$  und  $\text{Ca}(\text{OH})_2$  aus dem Leuchtgas entfernt. Eine hinter den Ofen geschaltete Waschflasche mit  $\text{Ba}(\text{OH})_2$  zeigte trotzdem eine Ausfällung von  $\text{BaCO}_3$ . Es tritt also der Kohlenstoff des  $\text{CO}$  in Reaktion, denn es tritt eine Kohlendioxydbildung auf.

Diese Annahme läßt sich gut mit der Diffusionshypothese in Einklang bringen: die großen  $\text{C}_6\text{H}_6$ -Moleküle bei den vorhergehenden Versuchen konnten nicht in den Kobalt hineindiffundieren, wohl aber bei den letzten Versuchen die kleineren  $\text{CO}$ -Moleküle. Aus diesem Grunde bekam ich bei den unter gleichen Bedingungen angestellten Untersuchungen mit  $\text{C}_6\text{H}_6$  nicht dieselben Ergebnisse wie bei den Versuchen mit  $\text{CO}$ .

Zur Klärung der stöchiometrischen Zusammensetzung des auftretenden Mischkristalls wird hier die Arbeit von Bahr und Jenssen herangezogen. Bahr und Jenssen haben den mit  $\text{CO}$  in Berührung gebrachten Kobalt nach Beendigung der Reaktion auf seinen Kohlenstoffgehalt untersucht und fanden dafür den Wert  $9,44\%$  C. Das entspräche einer

Zusammensetzung  $Co_xC_y$ . Aus den obigen Überlegungen müssen wir schließen, daß wir es nicht mit einem stabilen Kobaltcarbid von bestimmter Zusammensetzung zu tun haben, sondern mit einem Mischkristall  $Co_xC_y$  von wechselnder Zusammensetzung. Wenn man die Arbeit von Bahr und Jenssen so deutet, daß das nachgewiesene Methan durch den aus dem Gitter ausgetretenen atomaren Kohlenstoff gebildet wurde, so kann man daraus folgern, daß die größte bisher im Kobalt-Mischkristall gefundene Kohlenstoffmenge 33,3 Mol. % ist. Die angenommene Mischkristallbildung entspräche folgender Reaktion:



Als Schlußfolgerung ergibt sich: Kobalt katalysiert den Zerfall von  $CO$  im Temperaturgebiet von  $230-450^\circ C$  unter Bildung von instabilen Mischkristallen mit Einlagerungsstruktur unter Einstellung eines Diffusionsgleichgewichtes. Dieser Mischkristall ist aber nur von  $230-270^\circ C$  beständig. Oberhalb dieser Temperatur zerfällt er sofort wieder. Hier ist das Herausdiffundieren des Kohlenstoffs schon so groß wie das Hineindiffundieren des Kohlenoxyds, d. h. die Mischkristallbildung. Es ergibt sich daraus die  $C$ -Abscheidung auf dem Stäbchen. Eine Gitterverschiedenheit des Mischkristalls gegenüber reinem Kobalt konnte mit den angewendeten Meßmethoden nicht wahrgenommen werden.

Die Reaktion des Kobalts mit Kohlenstoffverbindungen durch Einstellung eines Diffusionsgleichgewichtes und ihr temperaturabhängiger Zerfall würden in der Kontaktwirkung dieses Metalls neue Wege aufzeigen und auch für die Erklärung der Benzinsynthese über Kobalt als Kontakt in Erwägung zu ziehen sein.

#### 4. Einwirkung von Leuchtgas auf Kobalt bei Temperaturen von $500-1200^\circ C$ .

Die nächsten Versuche zur Carbidherstellung wurden bei Temperaturen von  $500-1200^\circ C$  angestellt.

a) Der erste Versuch wurde bei  $500^\circ C$  über 6 Stunden ausgeführt, das Stäbchen wurde danach im Leuchtgasstrom abgekühlt. Es lag dabei nicht in der vorher erwähnten Wolfram-Spirale, sondern im Ofen auf einer Quarzplatte. Die Temperaturen wurden durch Heizung des Ofens erzielt.

Auf dem Kobaltstäbchen befand sich nach Erhitzung eine dicke Kohlenstoffabscheidung. Im Innern des Stäbchens wurde kein Kohlenstoff bemerkt. Die Röntgenphotogramme bewiesen, daß beide Kobaltmodifikationen nebeneinander bestanden.

Zu diesen bekannten Linien von hexagonalem und regulärem Kobalt trat aber eine Reihe von neuen Linien hinzu, die hier als  $x$ -Linien gekennzeichnet werden sollen, und zwar lagen die deutlichsten bei  $\theta = 27,1^\circ$  und bei  $\theta = 29,3^\circ$ .

b) Der nächste Versuch wurde im Temperaturbereich von 500 bis  $550^\circ\text{C}$  ausgeführt. Auf dem Stäbchen hatte sich eine verhältnismäßig geringe Kohlenstoffmenge abgeschieden. Das Debye-Scherrer-Photogramm enthielt die kubischen und hexagonalen Linien des Kobalts, dazu die neuen Linien, außerdem war noch eine große Anzahl Linien hinzugekommen (Fig. 5c). Es mußten sich also eine oder mehrere neue Verbindungen gebildet haben.

c) Bei den Versuchen um  $600^\circ\text{C}$  war die Kohlenstoffabscheidung wieder stärker. Von den neu aufgetretenen Debye-Linien waren einige wieder verschwunden.

d) Versuche von  $700$ – $800^\circ\text{C}$  lieferten Debye-Scherrer-Photogramme, in denen noch mehr  $x$ -Linien verschwanden, bis bei  $800^\circ\text{C}$  überhaupt nur mehr ganz schwach angedeutete  $x$ -Linien vorhanden waren. Die Versuchsreihe lieferte damit bereits den Gang der Reaktion bei steigender Temperatur.

Die Röntgenaufnahmen des bei  $800^\circ\text{C}$  gewonnenen Reaktionsproduktes zeigten insofern ein unerwartetes Verhalten des Kobaltmetalls, als nach der Abkühlung angefertigte Röntgenaufnahmen nur die Linien der kubischen Modifikation dieses Metalls enthielten. Die kubischen Kristalle waren beim Abkühlen nicht in die hexagonale Modifikation übergegangen, trotzdem normale Abkühlungsbedingungen vorlagen. In einigen Filmen traten auch schon Graphitreflexe auf, und zwar zuerst die starke 0002-Linie.

e) Versuche oberhalb  $900$ – $1200^\circ\text{C}$  lieferten wieder eine dicke Kohlenstoffabscheidung auf dem Stäbchen, auch im Innern des Stäbchens fand sich Kohlenstoff. Die Debye-Scherrer-Photogramme zeigten kubisches und hexagonales Kobalt nebeneinander, es traten auch wieder Graphitlinien auf, vor allem die 0002-Linie.

Die Versuche brachten also folgende Ergebnisse: Aus der Kohlenstoffabscheidung auf dem Stäbchen läßt sich, wie bei den Untersuchungen von  $230$ – $450^\circ\text{C}$  schließen, daß sich wieder das angegebene Diffusionsgleichgewicht eingestellt hat. Die neuen Linien, die von  $500$ – $800^\circ\text{C}$  auftreten, deuten auf ein neues Kristallgitter hin, dessen Konstanten noch aufzusuchen sind. Den Film mit allen Linien zeigt Fig. 5c. Die Aufnahmen wurden wieder mit Goldlinien als Bezugslinien gemacht.

Wenn man die Zentrierungsfehler danach korrigiert, ergeben sich die Reflexionen der folgenden Tabelle 2.

Tabelle II.

2 $\theta$	Intensität		2 $\theta$	Intensität	
47,6°	s.		93,2	m.	
48,2	s.	Au 111	95,9	s.s.	
50,7	s.s.		100,5	st.	Co { 220
52,2	st.	Co 10 $\bar{1}$ 0			1120
54,2	m.		104,2	s.	
56,2	s.st.	Co { 111	105,5	s.	
		0002	110,4	m.	Au 222
58,6	m.		112,9	m.	
60,2	st.	Co 10 $\bar{1}$ 1	114,0	m.	
62,2	s.		117,5	st.	
65,9	s.st.	Co 200	118,5	st.	
—	s.s.s.		121,0	s.	
69,8	s.s.		—	s.s.s.	
72,1	m.		125,0	m.	
—	s.s.s.		129,0	st.	Co { 311
—	s.s.s.				1122
—	s.s.s.		133,5	st.	sehr breite Linie
83,8	s.	Au 220			Co 2021
—	s.s.s.		140,9	st.	Co 222

st. stark, s.st. sehr stark, m. mittel, s. schwach und s.s. sehr schwach.

Die Bezeichnung s.s.s. bedeutet, daß die Intensitäten so schwach waren, daß sie nicht vermessen werden konnten.

Um den Film Fig. 5c zu deuten, stellte ich erst die Tabelle der Reflektionen für  $CoC$ ,  $Co_3O_4$  und Graphit auf. Es zeigte sich, daß in meinem Film keine dieser Linien vorhanden war. Gefunden wurden die Goldlinien und die des regulären und hexagonalen Kobalts (vgl. Tab. 1, S. 150). Für die übrigbleibenden  $x$ -Linien vermutete ich, daß sie einer Kristallart  $Co_3C$  zugehören, die ich als isomorph mit  $Fe_3C$  annahm.

Ich verglich die gegebenen Werte der Reflexionslinien mit denen des rhombischen Eisenkarbides  $Fe_3C$  (s. Westgren und Phragmen, Z. physik. Chem. 102 S. 1 ff., Tab. 3).

Ersichtlich stimmen die Werte des Kobaltcarbids mit denen des Eisenkarbids überein. Da in dem verwendeten Kobaltpulver auf keinen Fall Eisen vorhanden war und während des Arbeitens auch nicht hineingekommen sein kann, so muß man aus der Übereinstimmung der beiden Tabellen schließen, daß sich bei 550° im Kohlenoxydstrom  $Co_3C$  gebildet hat.



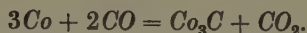
Tabelle III.

$Fe_3C$		Indizes	Gefundene Werte	
$2\theta$	Intensität		Intensität	$2\theta$
47,6°	m.	112	s.	47,6°
50,5	s.	200	s.s.	50,7
54,25	m.	121	m.	54,2
55,53	m.	210	fällt mit der Co-Linie 56,2 zusammen	
56,50	st.	022		
58,48	m.	211	m.	58,6
61,97	st.	113	m.	62,2
66,30	s.	212	s.s.s.	
69,50	s.	004	s.s.	69,80
71,80	s.s.	221	s.	72,10
74,57	s.	130	s.s.s.	
77,03	s.s.	131	s.s.s.	
79,27	s.	114	s.s.s.	
85,97	s.	311	s.s.s.	
92,65	m.	231	m.	93,2
95,27	s.s.	015	s.s.	95,9
99,77	s.s.	232	fällt mit Co zusammen	
103,53	m.	140	s.	104,25
104,83	m.	313	s.	105,5
112,17	st.	233	m.	112,9
113,33	st.	142	m.	114,0
116,87	st.	400	st.	117,5
117,80	st.	006	m.	118,5
120,0	st.	331	s.	121,0
120,4	st.	240		
121,67	s.	314	s.s.s.	
124,33	s.	411	s.	125,0
131,90	m.	242	bildet mit Co-Reflexion eine verschwommene Linie	
133,33	s.s.	412		

Nach der Lage der Reflexe ist der Unterschied zwischen den Konstanten des  $Fe_3C$ - und denen des  $Co_3C$ -Kristalls äußerst gering. Die Erscheinung erklärt sich durch die große Ähnlichkeit der Atomradien von  $Co = 1,22$  und  $Fe = 1,24$  (nach V. Goldschmidt), so daß von vornherein wenig Verschiedenheiten bei den Gitterdimensionen zu erwarten sind. Auch die Intensitäten der Reflexionen des  $Co_3C$  stimmen mit denen des  $Fe_3C$  überein. Das ist bei der Ähnlichkeit der Ordnungszahl beider Elemente im periodischen System auf Grund des Strukturfaktors auch zu erwarten.

Es wurde also ein dem  $Fe_3C$  isomorpher Kristall von Kobaltcarbid  $Co_3C$  mit 4 Molekülen in der Basis des Gitters nachgewiesen.

Die Bildung der Kristallart  $Co_3C$  ist nach folgender Formel verständlich:



Das Existenzgebiet der  $Co_3C$ -Kristallart liegt zwischen 500 und 800° C.

Die von Fischer und Bahr vertretene Ansicht, daß sie bei ihrer Arbeit  $Co_3C$  erhielten, ist unwahrscheinlich, weil nur in dem von mir bestimmten Temperaturbereich dieses Carbid beständig ist. Ebenso wird in den Versuchen von Schenck kein  $Co_3C$  aufgetreten sein. Überträgt man auf Grund des Isomorphismus meine Beobachtungen auf Nickel, so ergibt sich, daß die von Jacobson und Westgren angegebene  $Ni_3C$ -Bildung ebenfalls unwahrscheinlich ist. Sie haben wahrscheinlich den auch bei diesem Metall auftretenden Mischkristall gefunden und seine Zusammensetzung zu  $Ni_3C$  bestimmt. Die von ihnen gefundenen Gitterreflexe ergeben ein hexagonales Gitter, das, mit den Reflexlinien des hexagonalen Nickelgitters verglichen (Landolt-Börnstein 1935), kleine Abweichungen aufweist. Unter dieser Voraussetzung würde eine Übereinstimmung mit dem von mir angenommenen Kobalt-Kohlenstoff-Mischkristall bestehen. Dann wäre der dem  $Fe_3C$  isomorphe  $Ni_3C$ -Kristall noch zu verwirklichen.

Es wurde bis jetzt noch keine Erklärung dafür gegeben, daß nach der Behandlung des Kobalts im Kohlenoxydgas bei Temperaturen um 800° C und nach der Abkühlung auf Raumtemperatur kein Umschlag des kubischen Gitters in das hexagonale erfolgt ist.

Nach der Erhitzung im Benzoldampf tritt die Erscheinung nicht auf. Die im Kohlenoxyd auf 800° C erhitzten Stäbchen unterschieden sich auch von den im Benzoldampf erhitzten dadurch, daß sie nach der Abkühlung nicht vollständig mit Kohlenstoff durchsetzt waren, das Innere des Stäbchens war vielmehr kohlenstofffrei, und der Kohlenstoff hatte sich nur auf der Oberfläche abgesetzt.

Im Kohlenoxydgas auf 500—600° C erhitze Stäbchen erwiesen sich bei Raumtemperatur aus kubischer und hexagonaler Modifikation gemischt, die auf 600—800° C erhitzten Stäbchen zeigten nach dem Abkühlen vorwiegend, die auf 800° erhitzten ausschließlich kubische Modifikation.

Die Umwandlung von der kubischen in die hexagonale Modifikation geht also bei den höher erhitzten Stäbchen schwerer vonstatten als bei den weniger hoch erhitzten.

Es hat den Anschein, als ob Kobalt bei allen Temperaturen das CO-Gas in der oben beschriebenen Weise zerlegte. Bei hohen Tempera-

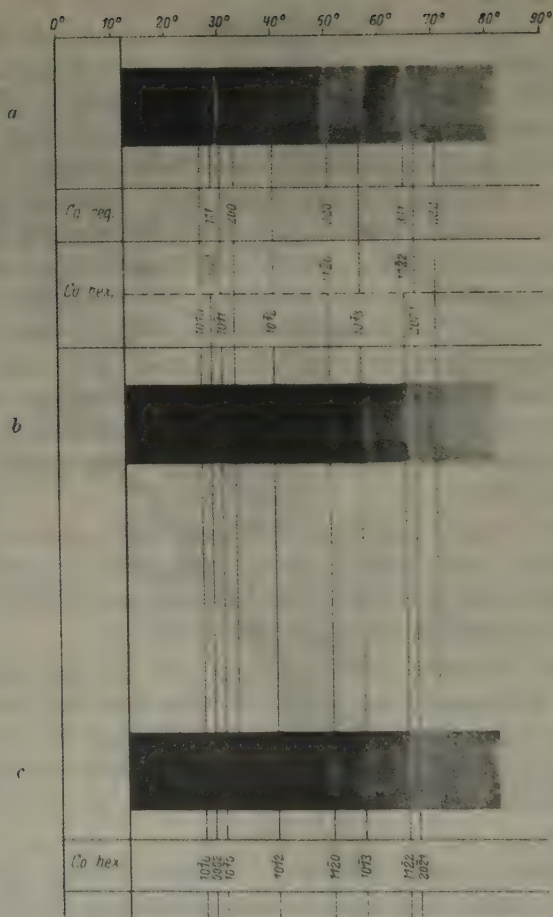


Fig. 4.

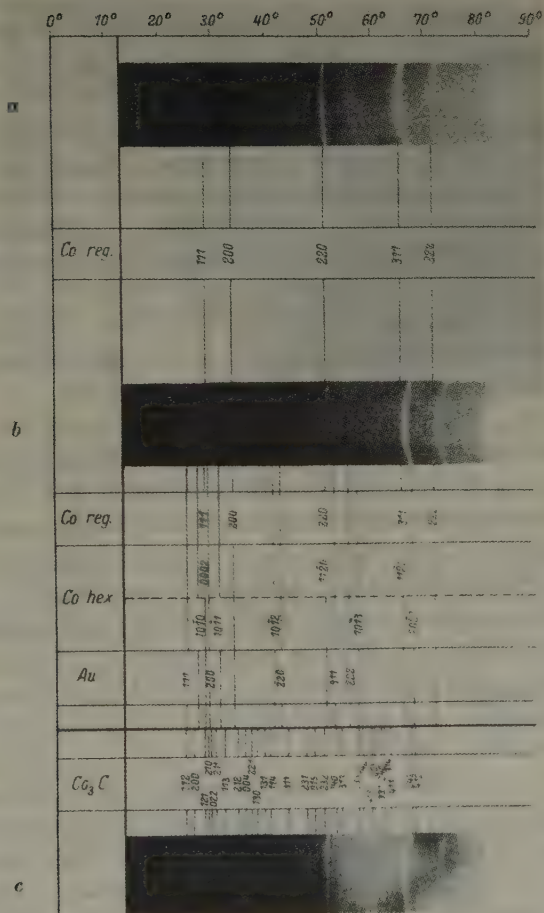


Fig. 5.



turen diffundiert nicht nur der Sauerstoff, sondern auch der Kohlenstoff aus dem Metall heraus und setzt sich auf der Oberfläche ab. Nach der Häggschen Regel kann dieser Transport nicht spannungsfrei erfolgen, und so mag das durch wandernden Kohlenstoff deformierte kubische Gitter ähnlich wie das gestauchte nach dem Absinken der Temperatur unter den Umwandlungspunkt in dem bei Raumtemperatur metastabilen Zustand verharren.

#### D. Zusammenfassung.

1. Die thermische und mechanische Umwandlung des Kobalts wurde durch angenommene Temperatur-Dampfdruckkurven erklärt.

2. Durch Röntgenaufnahmen bei Temperaturen um  $1400^{\circ}\text{C}$  wurde gezeigt, daß keine zweite Modifikationsänderung des Kobalts eintritt. Bei schwach gepreßten Stäbchen trat in diesem Temperaturbereich eine Rekristallisation auf.

3. Die Behandlung von Kobalt mit Benzol bei verschiedenen hohen Temperaturen führte zu keiner neuen Verbindung oder sichtbaren Änderung des Kobaltgitters. Es trat nur Durchkohlung auf.

4. Bei Behandlung des Kobalts mit Leuchtgas ergab sich bei Temperaturen von  $230\text{--}270^{\circ}\text{C}$  ein Mischkristall verschiedener Zusammensetzung, der aber bei Raumtemperatur nicht stabil war. Die Bildung des Mischkristalls wurde auf ein Diffusionsgleichgewicht zurückgeführt. Der  $\text{CO}$ -Zerfall wird vom Kobalt im Temperaturbereich von  $230$  bis  $470^{\circ}\text{C}$  unter Mischkristallbildung und -zerfall katalysiert.

5. Bei Temperaturen von  $500\text{--}800^{\circ}\text{C}$  trat ein stabiles Kobaltcarbid auf mit einem Gitter, das dem des  $\text{Fe}_3\text{C}$  entspricht. Die auf  $\pm 0,5\%$  genau errechneten Gitterwerte betragen:  $a = 4,52 \text{ \AA}$ ,  $b = 5,08 \text{ \AA}$ ,  $c = 6,73 \text{ \AA}$ . Es wurde festgestellt, daß das Bildungsgebiet dieses  $\text{Co}_3\text{C}$  bei Temperaturen von etwa  $550^{\circ}\text{C}$  liegt.

6. Aus der verhinderten Rückumwandlung des Kobalts, das bei  $800^{\circ}\text{C}$  dem Kohlenoxyd ausgesetzt gewesen war, wurde geschlossen, daß auch in diesem Temperaturbereich am Kobalt  $\text{CO}$ -Zerfall unter Mischkristallbildung eintritt. Die Blockierung des Gitters wurde auf dauernde Bildung und dauernden Zerfall des Mischkristalls zurückgeführt.

Herrn Professor Dr. R. Gross möchte ich für wertvolle Anregungen meinen verbindlichen Dank aussprechen. Ebenso danke ich Frau Dr. N. Gross für freundliche Unterstützung bei der Anfertigung und Ausmessung der Filme, Herrn Professor Dr. Krüger, Herrn Professor Dr. Seeliger und der Studiengesellschaft für elektrische Beleuchtung, Berlin, für die Überlassung von Apparaten.

## Literaturverzeichnis.

1. Hull, Physic. Rev. **17** (1921) 571.
2. Masumoto, Sci. Rep. Tohoku Imp. Univ. **15** (1926) 449.
3. Hendricks, Z. Kristallogr. **73** (1933) 376.
4. Schulze, A., Z. Metallkde **22** (1930) 194 u. 308.
5. Guertler, Z. anorg. allg. Chem. **42** (1904) 358.
6. Ruer, Z. Metallkde **9** (1912) 421.
7. Wahl, Z. anorg. allg. Chem. **66** (1910) 71.
8. Wassermann, Metallwirtsch. **11** (1932) 61.
9. Dehlinger, Z. Metallkde **25** (1933) 62.
10. Ruff u. Keiling, Z. anorg. allg. Chem. **88** (1914) 410.
11. Schenck, Krägeloh u. Eisenstecken, Z. anorg. allg. Chem. **164** (1927) 313.
12. Fischer u. Bahr, Abh. z. Kenntnis d. Kohle **8** (1928) 255.
13. Bahr u. Jenssen, Ber. dtsh. chem. Ges. **63** (1930) 2235.
14. Kettmann, Z. Physik **53** (1929) 198.
15. Jacobson u. Westgren, Z. physik. Chem. (B) **20** (1933) 361.
16. Hofmann, Lehrbuch der Anorg. Chemie, S. 624.
17. Hägg, Z. physik. Chem. (B) **4** (1929) 346.

Greifswald, November 1936. Mineralogisch-Petrographisches Institut  
der Universität.

### Ergänzung zur Arbeit „Untersuchungen an Kobalt und im System Kobalt—Kohlenstoff.

Von Wilhelm Fr. Meyer in Berlin-Dahlem.

In der vorhergehenden Arbeit (Ztschr. f. Kristallogr.), die Untersuchungen im System Kobalt—Kohlenstoff zum Inhalt hatte, wurde aus experimentellen Befunden geschlossen, daß Benzoldampf über Kobalt im Temperaturbereich bis 1200° C kein Karbid bildet.

Spätere Untersuchungen ergaben jedoch, daß das Kobaltcarbid  $\text{Co}_3\text{C}$  auch hier gebildet wird. Es tritt in demselben Temperaturbereich auf wie bei der Bildung aus Kohlenoxyd über Kobalt.

Die Entstehung dieses Carbides ist also nur von der vorhandenen Menge atomaren Kohlenstoffs abhängig und geht auf thermodynamischer Grundlage vor sich, im Gegensatz zu dem in der vorhergehenden Arbeit beschriebenen Mischkristall, der sich durch Einstellung eines Diffusionsgleichgewichtes bildet und von dem Vorhandensein von Kohlenoxyd abhängig ist.

Man kann diese letzte Umsetzung wohl als eine neuartige katalytische Wirkung des Metalls bezeichnen und andere Ausgangsstoffe auf diese von der Größe des Gasmoleküls und der Größe des interatomaren Raumes im Kristall abhängige Erscheinung hin untersuchen.

# Über Präzisionsbestimmungen von Gitterkonstanten nach der Methode von Debye-Scherrer.

Von K. Moeller in Göttingen.

## Inhaltsübersicht.

- I. Systematische Übersicht über die Fehlerquellen bei Gitterkonstantenbestimmungen.
- II. Die Korrektionsmethoden und ihre Kritik.  
Methoden, welche die Korrektur rechnerisch aus den Dimensionen und Eigenschaften der Aufnahmeapparatur ableiten.  
Methode, welche die Fehler durch Extrapolation beseitigt.  
Methoden, welche die Fehler durch »Eichung« experimentell bestimmen.
- Experimentelle Untersuchungen und deren Ergebnisse.
  - I. Apparatur.
  - II. Eigenschaften geeigneter Eichsubstanzen.
  - III. Die für die Untersuchungen benutzten Substanzen und deren Herstellung.  
Die Normale.  
Die chemische Reindarstellung und physikalische Vorbehandlung der Substanzen.
  - IV. Die »Ringeichung«.
  - V. Über Verteilung und relative Intensitäten der Interferenzen der untersuchten Substanzen.
  - VI. Die Technik der Auswertung und Eichung.
  - VII. Die Ergebnisse.
- VIII. Diskussion der Ergebnisse.  
Abweichungen vom Braggschen Gesetz als Erklärung der Unterschiede in den Gitterkonstanten der verschiedenen Indizes.  
Zusammenstellung der vom Verf. gemessenen Gitterkonstanten mit berechneten (spez. Gew. usw.) und von anderen Autoren gemessenen Gitterkonstanten.
- IX. Über Arbeiten, die nach der kurzen Mitteilung des Verf. (74) erschienen sind und sich auch mit den Abweichungen vom Braggschen Gesetz bei der Debye-Scherrer-Methode befassen.
- X. Schlußbemerkungen.

Präzisionsbestimmungen von Gitterkonstanten nach der Methode von Debye und Scherrer sind für verschiedene Arbeitsgebiete wesentlich, so für die Untersuchungen an Mischkristallen, die röntgenographische Bestimmung von Wärmeausdehnungskoeffizienten, Elastizitätsmessungen, Berechnungen von Atom- und Ionenradien und für die Lösung von gewissen Schwierigkeiten bei der Strukturbestimmung. Es sind eine Anzahl Aufnahmeapparaturen für Debye-Scherrer-Diagramme konstruiert und verschiedene Methoden angegeben, um die durch die Versuchsanordnung bedingten Fehler in den Meßergebnissen zu beseitigen.

In dieser Arbeit wird zunächst eine kritische Übersicht über die Fehlerquellen und die Korrekturmethode gegeben. Dann folgen experi-

mentelle Untersuchungen über Präzisionsmessungen von Gitterkonstanten an einigen methodisch wichtigen Stoffen.

### 1. Über Fehler bei Gitterkonstantenbestimmungen.

Die folgenden Ausführungen beziehen sich auf zylindrische Registrierungsrichtung und die Anordnung nach Debye-Scherrer. Es wird eine systematische Aufzählung der Fehlerquellen vorangesetzt. Auf einzelne Punkte wird dann in Anmerkungen näher eingegangen. Als Fehlerquelle wird alles das bezeichnet, was eine Abweichung der Interferenz von dem theoretischen Bragg'schen Winkel bewirkt.

#### A. Röntgenoptische Fehlerquelle:

1. Die »natürliche Breite« des »monochromatischen« Primärstrahles.
2. Breite des Gebietes der Totalreflexion.
3. Verbreiterung der Interferenzen durch die Mosaikstruktur.
4. Verbreiterung der Interferenzen mit abnehmender Korngröße.

#### B. Fehler, die aus der Geometrie der Versuchsanordnung sich ergeben:

1. Die Formen der Kurvenscharen in Abhängigkeit von den Dimensionen der Blenden, Präparate<sup>1)</sup> und Registrierungsrichtungen als Fehlerquelle.
2. Ungenaue Kenntnis der Entfernung Registrierungsrichtung — Präparat.
3. Justierungsfehler der Blende, des Präparates, der Registrierungsrichtung.

#### C. Fehler, die durch die stofflichen Eigenschaften der Versuchsanordnung entstehen:

1. Fehler durch Absorption im Präparat.
2. Fehler, die bei der Ausmessung und Entwicklung des Filmes entstehen können:
  - a) durch die Abwicklung des Filmes,
  - b) durch Längenänderungen des Filmes infolge des Entwicklungsprozesses,
  - c) durch Längenänderungen des Filmes und des Maßstabes infolge von Temperaturschwankungen.
  - d) Die zufälligen Ablesungsfehler und die Grobkörnigkeit des Filmes.
3. Fehler durch ungenaue Kenntnis der Temperatur der Substanzen.

#### Anmerkungen:

zu A 1. Nach Mark und Ehrenberg beträgt die Linienbreite von  $K\alpha$ -Linien rund 0,2 X-E (68).

zu A 2 und 3. Nach Ehrenberg, Ewald und Mark entspricht die Reflexions-

---

1) Effektive Dimensionen in Abhängigkeit von der Absorption siehe C 1.



breite nur bei wenigen Diamantkristallen dem von der Theorie geforderten idealen Zustand (etwa 5''). Sonst Winkelbreite bedeutend größer, z. B. nach Wagner und Kühlenkampff bei Kalkspat 1' und bei Steinsalz 16''.

zu B 1. Es sind verschiedentlich Berechnungen über diese Fehlerquellen angestellt worden (42, 84, 37, 61, 59, 19, 20, 21, 14).

zu B 2. Dieser Fehler kann sich zusammensetzen aus dem Meßfehler, den die Längenmessung als solche aufweist, und aus den Justierungsfehlern der Registrierungs Vorrichtung, des Präparates und der Blende (B 3). Eine weitere Fehlerquelle bei der Bestimmung der Entfernung Präparat-Registrierungs Vorrichtung beruht auf dem Einfluß der Absorption (C 1).

zu B 3 b. Dejustierung: Das Stäbchenpräparat sei parallel zu sich selbst aus dem Mittelpunkt verschoben. Zwei Komponenten der Verschiebung: parallel und senkrecht zum Primärstrahl. Die parallele Komponente bewirkt eine Verschiebung der Interferenzbilder, die durch die Projektion des Abstandes (bezogen auf die parallele

Komponente) des verschobenen Stäbchens von seiner richtigen Lage in die jeweilige Winkelrichtung gegeben ist.

Bei der senkrechten Komponente ist zu unterscheiden, ob von der einen Seite der Interferenzkurve zur gegenüberliegenden Seite gemessen wird ( $4\theta$ ), oder ob von der Mitte aus nur die eine Kurvenseite ausgemessen wird ( $2\theta$ ). Im letzteren Falle entsteht eine Abweichung, deren Betrag durch die Projektion der Verschiebung des Stäbchens gegeben ist. Im ersten Falle dagegen entstehen keine Abweichungen, wie folgende Überlegung zeigt (Fig. 1).  $q$  sei Exzentrizität des Stäbchens,  $a$  und  $b$  Strahlengang ohne Exzentrizität,  $c$  und  $d$  Strahlengang bei der Exzentrizität  $q$ . Damit

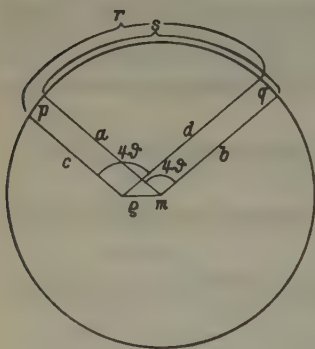


Fig. 1.

keine Abweichungen eintreten, ist es notwendig, daß Bogen  $r$  = Bogen  $s$  und somit Bogen  $p$  = Bogen  $q$ . Dies folgt aber daraus, daß ein Parallelenpaar mit festem Abstand, wovon die eine Parallele zugleich Durchmesser eines Kreises ist, auf diesem Kreise stets gleiche Bögen abschneidet. In unserem Falle haben die Parallelenpaare  $a-c$  und  $b-d$  gleiche Abstände, da der Winkel, den sie mit der Strecke  $g$  bilden, bei beiden gleich ist. Infolgedessen sind die Bögen  $p$  und  $q$  gleich. Die Bemerkungen von Kolkmeijer und Moesveld: »die beobachtete Distanz in erster und zweiter Annäherung der richtigen Ablesung entspricht« (59), sowie die von Cl. v. Simson: »eine Verschiebung senkrecht zum Strahlengang keinen merkbaren Fehler ergibt« (91) lassen sich also dahin verschärfen, daß gar keine Abweichungen entstehen.

zu C 1. Über die Einengung der Intensitäten durch Absorption im Präparat sind verschiedentlich Berechnungen (für parallelen Strahlengang) angestellt worden: von L. W. McKeehan (53), G. Greenwood (41), H. Möller und A. Reis (73), A. Claassen (22) und A. Rusterholz (86).

zu C 2 a. Man kann annehmen, daß bei der Abwicklung die mittelste Schicht des Filmes (Doppelschichtfilm) keine Verzerrung erleidet (neutrale Faser). Die äußere

Emulsionsschicht wird zusammengepreßt, die innere gedehnt. Und zwar werden bei punktförmigem Präparat (Primärstrahl mit Divergenz) nach dem Abwickeln die Linien dieser beiden Emulsionsschichten eine Breite haben, wie sie Linien in einer mittleren Emulsionsschicht zukommen würden. Werden Kanten gemessen, so ist zu beachten, daß infolge der endlichen Breite des Präparates auf der dem Präparat zugekehrten Schichtseite Linienverbreiterung eintritt.

zu C 2 b. Die Längenänderungen sind abhängig vom Filmmaterial, der Zusammensetzung des Entwicklers, des Fixierers, des Wässerungsbades und der Art der Trocknung. Messungen von Längenänderungen: Kolkmeijer, Moesveld (59) und Regler (85).

Auf meine Anfrage hin wurden von der Kodak-Aktiengesellschaft entgegenkommenderweise Versuche über die Längenänderungen von Filmen auf Azetatunterlage angestellt. Diese Versuche ergeben folgendes: Die Filme erfahren in der Zeit kurz nach der Herstellung eine sehr schwache Schrumpfung von  $0,4^{\circ}/_{00}$ . Durch den Entwicklungsprozeß ergab sich eine Schrumpfung von  $0,8^{\circ}/_{00}$ . Außerdem unterliegen die Azetatfilme Längenschwankungen durch die wechselnde Luftfeuchtigkeit. Diese gehen dem Feuchtigkeitgehalt der Luft parallel mit einer Phasendifferenz von einigen Stunden. Die größten beobachteten Längenänderungen betrugen  $2,5^{\circ}/_{00}$ , entsprechend einer Änderung der Luftfeuchtigkeit zwischen 2 und 6 g/cbm.

zu C 2 d. Die zufälligen Ablesungsfehler, die an der Grenze der Meßgenauigkeit liegen, sind abhängig von der Schärfe der Linien, von der Teilung des Maßstabes und gegebenenfalls von dem Auflösungsvermögen des optischen Hilfsmittels. Bei der Ausmessung mit Lupe und Mikroskop ist die Grobkörnigkeit der Röntgenemulsionen von ungünstigem Einfluß. Während im allgemeinen die zufälligen Ablesungsfehler um einen richtigen Mittelwert schwanken und sich durch wiederholte Ausmessungen verringern lassen, können infolge der Körnigkeit systematische Fehler dadurch entstehen, daß die Messung durch ein hervorstechendes Silberkörneraggregat gefälscht wird (gleiche Einstellung bei wiederholter Ausmessung).

## 2. Die Korrektionsmethoden und ihre Kritik.

Methoden, welche die Korrektur rechnerisch aus den Dimensionen und Eigenschaften der Aufnahmeapparatur ableiten.

Die Korrekturen sind für die Außen- oder Innenkanten der Interferenzlinien berechnet. H. Ott (77—79) bezieht seine Korrektur auf die Innenkanten. Von anderen wird eine Korrektur bei Ausmessung der Außenkanten angebracht. Denn die Stelle des Präparates, welche die Außenkanten erzeugt, ist für jeden Winkel  $\vartheta$  ausgeleuchtet. Das bedeutet, daß unter der vereinfachenden Annahme eines parallelen Strahlenbündels es berechtigt ist, als Korrektur den Stäbchenradius zu subtrahieren. (Für die Divergenz des Strahlenbündels muß ein weiterer Betrag subtrahiert werden.) Derartige Korrekturen sind in Arbeiten von A. Hadding (42), L. Vegard (96), O. Pauli (84), V. M. Goldschmidt und L. Thomassen (39), F. Lihl (66) angegeben worden. Die Fehlermöglichkeiten sind aber, besonders infolge des unberechenbaren Einflusses der Absorp-

tion, so mannigfaltig, daß es für Präzisionsbestimmungen mittels der auf rechnerischem Wege erhaltenen Korrektur schwierig sein dürfte, den richtigen Wert für den Braggschen Winkel zu erhalten. Die Absorption ist abhängig außer vom Absorptionskoeffizienten der Substanz von der Zusammenpressung des Pulvers, sowie der Präparathülle usw. Außerdem wird der Effekt der Linienverschiebung durch Absorption auch beeinflußt von der Schwärzung des Filmes.

#### Beseitigung der Fehler durch Extrapolation.

Die Methode der Eliminierung der Fehler durch Extrapolation stützt sich auf die Annahme, daß sämtliche Fehler für  $\vartheta = 90^\circ$  0 werden. Mindestens ist hierfür notwendig, daß Film oder Platte symmetrisch um die Achse des Primärstrahles liegt, daß von einer Seite des Interferenzringes zur anderen ( $4\vartheta$ ) gemessen wird, und daß die Linienmitte zur Messung benutzt wird. Die Ausführung der Extrapolation geschieht graphisch: Die aus den vermessenen Glanzwinkeln berechneten unkorrigierten Gitterkonstantenwerte werden in Abhängigkeit von den Glanzwinkeln aufgetragen. Die erhaltenen Punkte werden innerhalb der Fehlergrenzen sich durch eine glatte Kurve verbinden lassen. Die Verlängerung dieser Kurven ergibt für die  $\vartheta$ -Koordinate  $90^\circ$  die gesuchte Gitterkonstante. Die durch Extrapolation erhaltenen Gitterkonstantenwerte werden um so genauer, je mehr Reflexe zur Berechnung dienen können, und je näher einzelne Reflexe nach  $90^\circ$  zu liegen. Darin liegt aber gerade die Beschränkung dieser Methode. Erfahrungsgemäß hat man nur recht selten Interferenzen zur Verfügung, die über  $80^\circ$  liegen.

Methoden, welche die Fehler durch »Eichung« (experimentell) bestimmen.

Bei der Eichmethode werden die Fehler experimentell bestimmt, indem der zu untersuchenden Substanz ein Stoff zugemischt wird, dessen Gitterkonstante bekannt ist. Falls beide Pulver genügend fein sind und ausreichend durcheinandergemischt wurden, kann man annehmen, daß die Fehler, welche in der Fehlerübersicht unter den Abschnitten B und C genannt wurden, im gleichen Winkelbereich für beide Stoffe, den untersuchten und den bekannten, gleich sind. Mithin ergibt die Differenz zwischen gemessenem Winkel und dem aus der Gitterkonstante berechneten Winkel (beide Winkel von demselben Reflex des bekannten Stoffes) für den untersuchten Stoff eine Korrektur für einen Reflex unter demselben Winkel. Diese Korrektur berücksichtigt sämtliche Fehler. Eine Voraussetzung für die Richtigkeit der Korrektur ist, daß die Messungen



nicht auf die Linienkanten bezogen werden, sondern auf Linienmitte. Denn die Breite der Interferenzbilder wird, soweit sie bedingt ist durch die Breite des Gebietes der Totalreflexion, die Verbreiterung durch die Mosaikstruktur und die Verbreiterung bei abnehmender Korngröße, für die einzelnen Substanzen verschieden sein. Außerdem ist die Lage der Linienkanten von der Intensität der betreffenden Interferenz abhängig.

Man kann annehmen, daß die Kurve sämtlicher Fehler über den ganzen Winkelbereich keine Unstetigkeitsstelle aufweist und zwischen den einzelnen Eichwerten monoton ist. Infolgedessen ist es möglich, zwischen den von dem bekannten Stoffe erhaltenen diskreten Korrekturwerten zu interpolieren. Diese Interpolation ist sonst graphisch ausgeführt worden, vom Verf. wurde auch numerische Interpolation angewandt. Die Interpolation wird um so genauer sein, je genauer sich die zur Korrektur verwandten Linien ausmessen lassen, je dichter die Meßpunkte liegen und je gleichmäßiger die Kurve verläuft. Jene Faktoren ergeben auch die Fehlergrenze.

Diese Methode der Bestimmung sämtlicher Fehler auf experimentellem Wege, die sogenannte Eichmethode, wurde von Wyckoff angegeben (109, 110).

Es sind noch einige ähnliche Methoden beschrieben worden. Diese gestatten aber nicht, die Fehler so genau zu bestimmen wie die Wyckoffsche Methode. Sie sind im folgenden angeführt:

Davey (24, 25) vermischte die beiden Kristallpulver nicht miteinander, sondern ordnete sie im Präparat nebeneinander an. Entsprechend wurde die Aufnahmekamera in zwei Hälften geteilt. Er erhielt so auf demselben Film die beiden Spektren getrennt übereinander. Dies hat zwar den Vorteil, daß die Stoffe nicht der Gefahr ausgesetzt sind, miteinander chemisch zu reagieren, und daß zwischen Linien der Eichsubstanz und des zu eichenden Stoffes keine Koinzidenzen störend wirken können. Aber die Genauigkeit wird herabgemindert dadurch, daß die Absorption in den beiden Präparathälften nicht genau gleich sein wird, selbst wenn Davey den Stoff mit der stärkeren Absorption durch Zumischung von Mehl dem Absorptionsvermögen der anderen Substanz anzugleichen versucht. Außerdem kann die Dicke sowie die Justierung der einen Präparathälfte verschieden von der anderen Hälfte sein.

Eine weitere Methode eicht die Apparatur durch eine einmalige Aufnahme mit einer Substanz von bekannter Gitterkonstante, d. h. es wird die effektive Entfernung Präparat-Registrierungsvorrichtung bestimmt. Die bei der Daveyschen Methode angegebenen Fehlermöglichkeiten treffen hierbei in weit stärkerem Maße zu. Außerdem kommt hinzu, daß die Aufnahmen auf verschiedenen Filmen gemacht werden.

Metalldrähte und Metallstücke werden auf der Oberfläche durch ein Bindemittel mit der Eichsubstanz beklebt (F. Wever und H. Möller, P. Wiest [103, 104, 105, 106]). Durch die verschiedene Form von Eichsubstanz und zu eichendem Stoff wird naturgemäß eine verschiedene Linienverschiebung der beiden Substanzen eintreten. Diese Verschiebung wird um so geringer sein, je dünner die aufgetragene Schicht ist, und je stärker das betreffende Metall absorbiert.



Von N. Ageew, M. Hansen und G. Sachs (1, 2) wurden Silberstifte in Bohrungen des Präparates eingesetzt. Die Oberfläche des Präparates enthält dann eingestreut die Oberflächen der Silberstifte. Diese Art der Eichung kann die Fehler nicht restlos beseitigen. Denn selbst wenn durch Rotation des Präparates eine gleichmäßige Verteilung von Eichsubstanz und zu eichender Substanz erzielt werden sollte und damit die Folgen der ungleichen Lage von Eichsubstanz und zu eichender Substanz behoben würden, so läßt sich mit dieser Eichungsart der Einfluß der Absorption nicht eliminieren.

Es ist noch eine Korrektionsmethode mittels Eichsubstanz von G. Menzer (70) angegeben: Nach der Aufnahme der zu eichenden Substanz (zylindrisches Stäbchen) wird auf denselben Film eine Schwenkaufnahme eines Steinsalzstückes gemacht. Die Voraussetzung für eine gute Eichung, daß die Korrektionsglieder für Eichsubstanz und zu eichende Substanz gleich sind, ist hier nicht erfüllt. Durch das nachträgliche Justieren der Eichsubstanz ist keine Garantie gegeben für die gleiche Lage von Eichsubstanz und zu eichender Substanz. Die Begrenzung und Form der beiden Substanzen ist verschieden. Daher ist auch die effektive Präparatbreite ungleich. Als weitere Folge ist der Absorptionseffekt verschieden.

### Experimentelle Untersuchungen und deren Ergebnisse.

Für die vorliegenden Untersuchungen wurde die Anordnung nach Debye-Scherrer mit photographischer Registrierung gewählt. Als Korrektionsmethode erschien nach den obenstehenden Überlegungen die Eichung jeder Aufnahme nach Wyckoff als die genaueste. Für alle Aufnahmen wurde Cu-Strahlung angewandt. Die  $\beta$ -Strahlung wurde durch Ni-Folie ausgefiltert. Mit einem Spektrographen wurden Kontrollaufnahmen der Röntgenstrahlung gemacht, um zu verhüten, daß gegebenenfalls durch Fremdstrahlung der Röntgenröhre entstehende Koinzidenzen die Meßergebnisse fälschten.

#### 1. Apparat.

Registrierungsvorrichtung: Die Aufspaltung des Dubletts  $\alpha_1$  und  $\alpha_2$  erstreckt sich bei der vom Verf. benutzten Apparat für scharfe Linien bis  $\vartheta = 45^\circ$ . Da also nur größere Ablenkungswinkel als  $45^\circ$  zu messen waren, wurde der Film nach dem Vorgange von A. E. van Arkel (3, 4) um die Eintrittsstelle der Primärstrahlen herumgelegt. Dies hat erstens den Vorteil, daß die Filmverzerrung für den benutzten Winkelbereich prozentual geringer ist, außerdem wird die durch die geringe Änderung der Sinusfunktion bei großem  $\vartheta$  bedingte größere Dispersion ausgenutzt. Es wurde Wert darauf gelegt, die Reflexe zwischen  $45^\circ$  und  $90^\circ$  vollzählig zur Auswertung zu erfassen, um dadurch einen Überblick über die Fehlergrenze erhalten zu können. (Dies erwies sich auch als wertvoll für einen später zu besprechenden Effekt.) Das läßt sich nur erreichen bei zylindrischer Anordnung der Registrierungsanordnung. Es mußte daher auf die Vorteile der Platten verzichtet werden.

Als Filmmaterial wurde der doppelseitig begossene Agfa-Laue-Film (Spezialfilm für röntgenphysikalische Untersuchungen) benutzt. Die Filme wurden länger geschnitten als zur Aufnahme der Interferenzen zwischen  $45^\circ$  und  $90^\circ$  nötig, es ist dann ein besseres Anliegen des Filmes an die zylindrische Haltevorrichtung gewährleistet.

**Präparat:** Die zylindrische Hülle für das Kristallpulver wurde aus Gelatine hergestellt. Beim Einfüllen wurde besonders darauf geachtet, daß das Kristallpulver gleichmäßig fest in die Hülle gedrückt wurde.

**Blende:** Die Blende (Hartblei) besteht aus einem massiven Zylinder, der in einer Ebene durch die Zylinderachse aufgeschnitten ist. Die beiden ebenen Flächen sind geschliffen und poliert (s. Nähring [74]). Zwischen den beiden Backen liegen am Rande zwei Streifen Aluminiumfolie von der Dicke 0,1 mm, welche die Breite der Blende bestimmen. Die Maße der Blendenbegrenzung sind  $50 \cdot 3 \cdot 0,1 \text{ mm}^3$ .

**Beschreibung der Kamera:** Die Kamera setzt sich aus zwei Teilen zusammen. Der eine Teil besteht aus einem zylindrischen Rohr aus Messing mit eingedrücktem Boden. In dieses ist die Blende eingebaut, sowie ihr gegenüber das Austrittsrohr für den Primärstrahl. Auf das Austrittsrohr ist zum Lichtabschluß eine Kappe aufschiebbar, in welche Kohlenpapier eingespannt ist. Dieses bildet einen guten Verschuß gegen Licht, streut dagegen die austretenden Röntgenstrahlen nur sehr wenig zurück. An diesem Teil der Kamera ist weiter ein Kupferblock angebracht, der ein Thermometer aufnimmt. Der andere Teil der Kamera stellt gewissermaßen den Deckel des eben beschriebenen Körpers dar. Er trägt den Filmhalter und den Präparathalter. Der Filmhalter ist zusammen mit dem Deckel aus einem Stück gedreht (Radius des Filmhalters 57,3 mm). Koaxial mit dem Filmträger ist in den Deckel ein zylindrisches Lager gedreht, das die Lagerung für einen zylindrischen Bolzen abgibt, auf dem der Präparatträger angebracht ist. Der Präparathalter besteht aus einem Kreuzschlitten und einer geschlitzten Spannvorrichtung, die auf jenem befestigt ist. Die Futterzange hat eine zentrische Bohrung und ist mit einem konischen Gewinde versehen. Das Präparat wird in die Bohrung der Zange gesteckt und dann mit einer Mutter auf dem konischen Gewinde festgepreßt. Die Bohrung der Futterzange ist genau parallel zur Drehungsachse des Lagers für den Bolzen. Die Zentrierung des Pulverstäbchens durch den Kreuzschlitten geschieht mit Hilfe eines Mikroskopes mit Fadenkreuz. Die Zentrierung der Blende auf die Kameraachse geschieht folgendermaßen: Die auf Spitzenschrauben gelagerte Blende wird durch ein Federgehäuse mit Druckbolzen gegen eine Druckschraube (feines Gewinde) gepreßt. Zur Zentrierung wird in dem Präparathalter mittels eines Bügels ein sehr dünner Kupferdraht eingespannt und ebenso wie oben das Pulverstäbchen genau zentriert. Dann werden durch die Blende Röntgenstrahlen geschickt, und das Schattenbild des Kupferdrahtes auf einem Film, der in einer kleinen Hilfskassette in der Kamera angebracht ist, aufgenommen. Die Einstellung der Blende wird so lange korrigiert, bis das Schattenbild des Stäbchens genau in der Mitte der Abbildung der Blende durch die Röntgenstrahlen auf dem Film erscheint. Für die Justierung der Kamera in den Strahlengang dient eine Einspannvorrichtung mit Hoch- und Tiefverstellung durch Zahn und Trieb sowie mit einem Kippgelenk.

## 2. Eigenschaften geeigneter Eichsubstanzen.

Um die verschiedensten Stoffe eichen zu können, wird es nicht genügen, eine einzige Eichsubstanz zur Verfügung zu haben. Denn es kann vorkommen, daß die Eichsubstanz mit einem zu eichenden Stoff chemisch reagiert, oder daß Interferenzen des zu eichenden Stoffes mit Interferenzen der Eichsubstanz koinzidieren, so daß keine einwandfreie Eichung möglich ist. Daraus ergab sich die Aufgabe, eine Anzahl Stoffe zu finden, deren physikalisches und chemisches Verhalten sie zu einer guten Eichsubstanz machten. An eine Eichsubstanz sind in chemischer Hinsicht diese Anforderungen zu stellen: Der Stoff muß in einem großen Reinheitsgrad darstellbar sein, und er soll eine möglichst geringe chemische Affinität zu möglichst vielen anderen Stoffen haben. In physikalischer Hinsicht muß er folgenden Forderungen genügen: Er muß ohne eine zu umfangreiche Vorbehandlung gut reflektieren und scharfe, kontinuierliche Interferenzringe geben. Diese Eigenschaften dürfen auch nicht mit der Zeit nachlassen (Rekristallisation usw.). Außerdem soll eine genügend große und nicht zu große Anzahl von Interferenzringen nicht zuschwacher Intensität möglichst gleichmäßig über den Film verteilt sein (Veröff. d. Verf. [72]).

## 3. Die für die Untersuchungen benutzten Substanzen und deren Herstellung.

### Die Normale

Zunächst galt es nun eine Eichsubstanz mit sehr genau bekannter Gitterkonstante zu finden, mit der dann die übrigen Eichsubstanzen geeicht werden konnten, und die damit als Normale der Ausgangspunkt aller übrigen Messungen würde. Es lag nahe, einen großen Kristall zu pulverisieren und als Normale zu verwenden. Denn bei einem großen Kristall kann die Gitterkonstante mit einer weit höheren Genauigkeit absolut bestimmt werden. Von den Kristallen, deren Gitterkonstante sehr genau bestimmt ist, wäre für diese Zwecke das Steinsalz in Frage gekommen. Das Steinsalz ist bereits die Normale für Messungen an ganzen Kristallen. Auch bei der Debye-Scherrer-Methode ist das Steinsalz für Eichverfahren verschiedentlich benutzt worden. Es wurde aber davon abgesehen, natürliches Steinsalz als Standardsubstanz einzusetzen, da es als Mischkristall zwischen  $\text{NaCl}$  und  $\text{KCl}$  in seiner Zusammensetzung Schwankungen unterworfen sein kann (Barth und Lunde [8]). Ein Anschluß an die Messungen an ganzen Kristallen war auch bei den übrigen Kristallen nicht durchführbar.

Es stellte sich nun heraus, daß Silber alle Anforderungen, die an eine Eichsubstanz gestellt werden, in hohem Maße erfüllt. Die chemische



Reindarstellung und die physikalische Vorbehandlung sind kurz und einfach, sowie gut reproduzierbar. Für die Darstellung wurde das Verfahren von Vanino-Lunde angewandt (T. Barth, G. Lunde [7]).

Die Gitterkonstante des Silbers ist bisher von folgenden Autoren zu folgenden Werten bestimmt worden: L. Vegard (95):  $4,06 \text{ \AA}$ , McKeehan, (54):  $4,080$ , R. B. Wilsey (108):  $4,078$ , W. P. Davey (27):  $4,058$ , A. Westgren und G. Phragmén (101):  $4,080$ , W. P. Davey (28):  $4,079$ , T. Barth und G. Lunde (7):  $4,078$ , G. Sachs und Weerts (88):  $4,0776$ , E. A. Owen und John Iball (80):  $4,0773$ .

Nach den Aufnahme- und Korrekturmethoden zu urteilen, dürften die Werte von Barth und Lunde und Sachs-Weerts wohl die richtigsten sein, sofern man sich auf 3 Dezimalen beschränkt. Auch die aus der Loschmidtschen Zahl (S. 189) und dem zuverlässigsten Werte für die Dichte und das Molekulargewicht berechnete Gitterkonstante  $4,07807 \text{ \AA}$  ( $25^\circ$ ) (Molekulargewicht des Silbers:  $107,880$  [S. 189], spezifisches Gewicht bei  $20^\circ \text{ C}$  [bez. auf Wasser von  $4^\circ$ ]:  $10,5034$  [S. 189], Fehlergrenze: Loschmidtsche Zahl!) stimmt mit dem Werte von Barth und Lunde  $4,078 \text{ \AA}$  überein. Dementsprechend wurde als Normale Silber mit der Gitterkonstante  $4,07800 \text{ \AA}$  für  $25^\circ \text{ C}$  eingesetzt. Mit ihr galt es nun die übrigen Eichsubstanzen zu eichen.

#### Die chemische Reindarstellung und physikalische Vorbehandlung der Substanzen:

Es erwiesen sich folgende Stoffe wegen ihrer chemischen und physikalischen Eigenschaften zu Eichsubstanzen besonders brauchbar: Natriumchlorid, Thallochlorid, Lithiumfluorid und Platin. (Bei der Auswahl dieser Stoffe spielten noch andere Gründe mit als die oben angeführten. Auf diese wird später eingegangen.)

*NaCl* wurde von E. de Haën (Seelze) in dem Reinheitsgrade p. a. bezogen. Die Verunreinigungen betrugen nicht über  $0,04\%$  *K* usw. Demgemäß erübrigte sich eine weitere chemische Reinigung.

*TlCl*: Zur Reindarstellung des Thallochlorides (Veröff. d. Verf. [72]) wurde von Thallokarbonat (Kahlbaum) ausgegangen. Dieses wurde mehrmals fraktioniert kristallisiert. Das daraus durch Fällen mit *HCl* (p. a.) erhaltene Thallochlorid wurde zweimal umkristallisiert. Auf diese Weise konnte der Bleigehalt, der die Hauptverunreinigung bildet, laut optisch-spektroskopischer Untersuchung (freundlicherweise ausgeführt von Herrn Dr. Cl. Peters) auf  $0,001\%$  herabgedrückt werden. Mittels eines Röntgenspektraldiagramms ließen sich keine Verunreinigungen mehr nachweisen, obgleich auch die schwächsten Linien des Thalliums registriert wurden.

Die Probeaufnahmen von dem so erhaltenen *TlCl* ergaben, daß die Interferenzringe zu diskontinuierlich waren. Durch Pulverisieren ließ sich das Korn nicht verkleinern. Im Gegenteil, die Teilchen klebten dadurch zu harten Schuppen anein-



ander. Auch die Ausführung des Pulverisierens unter Benzol, wodurch sonst nach den Erfahrungen des Verfassers das Pulverisieren durch Verhütung des Zusammenklebens und Umherspritzens erleichtert wurde, besserte nichts. Daraufhin wurden die Fällungsbedingungen variiert. Es zeigte sich, daß die für die richtige Linienschärfe nötige Korngröße folgendermaßen erreicht wurde: Kochende gesättigte Thallochloridlösung wurde in stark gekühlte verdünnte (4proz.  $HCl$ ) Salzsäure langsam eingegossen. Das ausgefallene  $TiCl$  wurde sofort abgesaugt, mit eisgekühltem Wasser, sowie mit Alkohol und Äther kurz nachgewaschen und 12 Stunden bei  $100^{\circ} C$  getrocknet.

*LiF*: Das verwendete Lithiumfluorid wurde von der Firma E. de Haën, Seelze, Herrn Prof. Goldschmidt überlassen und als »sehr rein« bezeichnet. Nach der optischen Spektralanalyse (freundlichsten ausgeführt von Herrn Dr. Cl. Peters) enthält dieses Präparat Spuren von *Ca* und *Mg*. Diese Verunreinigungen erreichen jedoch nicht  $0,1\%$ .

*Pt*: wurde als »physikalisch reines« *Pt* von Heräus bezogen. Die Herstellung der richtigen Korngröße wurde nach G. Lunde ausgeführt (7). Das Präparat wurde 72 Stunden bei  $150^{\circ} C$  getempert. Es zeigte sich jedoch, daß diese Vorbehandlung keine Aufspaltung des  $\alpha_1$ – $\alpha_2$ -Dubletts erreichte. Das Präparat wurde daher weitere 10 Stunden bei  $300^{\circ} C$  und 3 Stunden bei  $500^{\circ} C$  getempert, bis eine Trennung von  $\alpha_1$  und  $\alpha_2$  einsetzte.

#### 4. Die „Ring Eichung“.

Die Eichung der oben angeführten Substanzen wurde so durchgeführt, daß jeder dieser Stoffe mit der Normalen *Ag* geeicht wurde. Außerdem wurden zur Kontrolle der Genauigkeit der Messungen zwei »Ring Eichungen« vorgenommen. Diese Ring Eichungen wurden folgendermaßen ausgeführt: 1. Ring Eichung: Die durch Eichung mit *Ag* gewonnene Gitterkonstante des  $TiCl$  wurde zu einer Eichung des  $NaCl$  benutzt, andererseits war die Gitterkonstante des  $NaCl$  bereits durch Eichung mit *Ag* ermittelt. Man erhielt also von verschiedenen Seiten zwei Werte für die Gitterkonstante des  $NaCl$ . Diese Werte mußten nun innerhalb der Fehlergrenzen übereinstimmen. Analog die zweite Ring Eichung: Die durch die Eichung mit *Ag* gewonnene Gitterkonstante des *Pt* wurde zu einer Eichung des *LiF* benutzt, andererseits war die Gitterkonstante des *LiF* bereits durch Eichung mit *Ag* bestimmt. Ebenso wurden also auch bei *LiF* von verschiedenen Seiten zwei Werte für die Gitterkonstante erhalten.

#### 5. Über Verteilung und relative Intensitäten der Interferenzen der untersuchten Substanzen.

Es wurde darauf geachtet, daß die gewählten Eichsubstanzen auch der Anforderung, daß eine genügende Anzahl von Interferenzen nicht zu schwacher Intensität möglichst gleichmäßig über den Film verteilt sei, in ausreichendem Maße entsprechen. Das Thallochlorid erfüllt die

Forderung besonders gut, und zwar ist diese Eigenschaft auf folgendem begründet: Bei dem Strukturtypus des Thallochlorides, dem Cäsiumchloridgitter, kommen keine gesetzmäßigen Auslöschungen vor. Da das Streuvermögen des Thalliumatoms das des Chloratoms bei weitem überwiegt ( $Tl: 81, Cl: 17$  Elektronen), ist die Schwächung der Interferenzen mit Indizes, bei denen  $\Sigma h =$  ungerade, relativ gering (Veröff. d. Verf. [72]).

Die Bestimmung des richtigen Verhältnisses zwischen den Intensitäten des Eichstoffes und der zu eichenden Substanz wurde jeweils durch eine Reihe von Probeaufnahmen vorgenommen.

### 6. Die Technik der Auswertung und Eichung.

Die Filme wurden mit einem Hilgerschen Komparator ausgemessen, und zwar an der Stelle des größten Schwärzungsgradienten auf beiden Seiten der Interferenzlinie. Die Messungen wurden so vorgenommen, daß auf der einen Seite des Filmes begonnen und laufend von Linie zu Linie gemessen wurde. Der Film lag zwischen zwei Glasplatten. Es wurde darauf geachtet, daß während der Ausmessung die Temperatur konstant blieb. Jeder Film wurde mehrere Male ausgemessen, z. T. von mehreren Beobachtern. Um zu kontrollieren, ob immer zusammengehörige Linien zur Rechnung verwandt wurden, ob keine Fehler bei der Ablesung des Meßinstrumentes gemacht wurden, und ob der Film während der Ausmessung stets festgelegt hat, wurde aus sämtlichen Meßwerten zusammengehörender Linien die Mitte des Filmes berechnet. Aus jedem einzelnen Winkelwert wurde die Gitterkonstante berechnet. Zur Berechnung der Korrekturwerte wurde numerische Interpolation angewandt. Nebenbei wurde außerdem zur Kontrolle graphisch interpoliert. Es wurden für jeden Index getrennt die Mittelwerte der Gitterkonstanten aus den verschiedenen Ausmessungen berechnet und die Fehlergrenze bestimmt. Um zu prüfen, ob nicht irgendwelche Fehler durch die Form der Eichkurven entstehen könnten, wurden außer der Eichung bei den Gitterkonstantenwerten auch Eichungen bei den  $\vartheta$ -,  $\sin \vartheta$ - und  $\sin^2 \vartheta$ -Werten vorgenommen.

### 7. Die Ergebnisse.

Es seien zunächst die Ergebnisse der Eichungen mit der Normale Silber angeführt (alle Werte von  $\alpha_1$ ) (siehe folgende Tabelle).

Folgende Gitterkonstanten des Silbers waren zu der Eichung benutzt: für  $18,5^\circ \text{C}$ :  $4,07749 \text{ \AA}$ , für  $20^\circ \text{C}$ :  $4,07761 \text{ \AA}$ , für  $25^\circ \text{C}$ :  $4,07800 \text{ \AA}$ .

Wie die Tabelle zeigt, weisen die Gitterkonstanten der geeichten Substanz für die verschiedenen Indizes Unterschiede auf, die außerhalb der Fehlergrenze liegen. Der größte Unterschied zwischen den

	Index	Gitterkonstante	Fehler
<i>TlCl</i> — <i>Ag</i> :			
18,5° C	332	3,83294	0,00013
	421	3,83325	0,00010
	420	3,83396	0,00012
	331	3,83405	0,00017
	411	3,83444	0,00005
	410	3,83443	0,00013
<i>NaCl</i> — <i>Ag</i> :			
25° C	640	5,62856	0,00009
	622	5,62931	0,00012
	620	5,62849	0,00014
	442	5,62956	0,00013
	440	5,62956	0,00024
<i>Pt</i> — <i>Ag</i> :			
20° C	422	3,91467	0,00017
	420	3,91506	0,00012
	331	3,91479	0,00017
<i>LiF</i> — <i>Ag</i> :			
20° C	422	4,01967	0,00020
	420	4,01882	0,00033

Gitterkonstantenwerten der einzelnen Indizes beträgt bei *TlCl*: 0,00153 Å, bei *NaCl*: 0,00107 Å, bei *Pt*: 0,00039 Å, bei *LiF*: 0,00085 Å.

Da die Eichung von *TlCl* und *Pt* zu keinem konstanten Werte führte, erhebt sich bei der Ringeichung die Schwierigkeit, den beiden Stoffen *TlCl* und *Pt* als Eichsubstanzen einen konstanten Eichwert zu geben. Es ist erst möglich, einen konstanten Eichwert zu finden, wenn Genaueres über die Ursache der Unterschiede der Gitterkonstantenwerte für die einzelnen Indizes bekannt ist. Diese Frage wird im nächsten Abschnitt erörtert. Zur Vervollständigung der Ringeichung sei aber schon vorweggenommen, welche Werte *TlCl* und *Pt* als Eichsubstanzen erhalten: *TlCl*: 3,8326 Å (18,5° C) bzw. 3,8340 Å (25° C), *Pt*: 3,9145 Å (20° C). Die folgende Tabelle zeigt, daß auch bei Eichung mit *TlCl* und *Pt* sich bei den geeichten Substanzen Unterschiede in den Gitterkonstanten aus den verschiedenen Indizes ergeben.

	Index	Gitterkonstante	Fehler
<i>NaCl</i> — <i>TlCl</i> :			
25° C	640	5,62830	0,00014
	622	5,62652	0,00017
	620	5,62768	0,00018
	442	5,62766	0,00018
<i>LiF</i> — <i>Pt</i> :			
20° C	422	4,01958	0,00009
	331	4,01874	0,00031

Außer diesen beiden Ringeichungen wurde noch ein weiteres Substanzpaar gemessen:

W—Steinsalz:

Temp. nicht	324	3,15860	0,00015
bestimmt.	340	3,15844	0,00045

Bei diesem Substanzpaar überdecken sich die Fehlergrenzen.

## 8. Diskussion der Ergebnisse.

Es zeigte sich die Möglichkeit (Veröff. d. Verf. [71]), die Unterschiede in den aus verschiedenen Indizes bestimmten Gitterkonstanten dadurch zu erklären, daß auch bei der Debye-Scherrer-Methode sich die »Abweichungen vom Braggschen Gesetz« bemerkbar machen, so wie sie früher bereits bei Messungen an großen Kristallen festgestellt waren. (Theoretische Untersuchungen von Darwin und Ewald, experimentelle von Stenström, Siegbahn und Mitarbeitern, Bergen Davis, Terrill und v. Nardroff.)

Infolge der Abweichungen vom Braggschen Gesetz erhält man bei Anwendung der unkorrigierten Braggschen Gleichung aus einem gemessenen Winkel  $\theta$  nicht die wahre Gitterkonstante, sondern einen etwas kleineren Wert, und zwar ist dieser um so kleiner, je niedriger die Ordnung ist, welche zur Messung benutzt wurde, mit wachsender Ordnung nähert er sich dem Werte der wahren Gitterkonstante. P. P. Ewald hat eine Formel abgeleitet, welche die Abweichungen vom Braggschen Gesetz berücksichtigt:

$$n \cdot \lambda = 2d \left( 1 - \frac{4d^2}{n^2 \lambda^2} \right) \sin \theta_n$$

( $\lambda$  = Wellenlänge im Vakuum,  $\theta_n$  gemessener Reflexionswinkel in  $n$ -ter Ordnung,

$d$  = wahre Gitterkonstante,  $\delta = \frac{N \lambda^2 e^2}{2 \pi m c^2}$ , wo  $N$  = Zahl der Elektronen pro Volumen-

einheit,  $e$  und  $m$  = Ladung und Masse des Elektrons,  $c$  = Lichtgeschwindigkeit). Die Ewaldsche Formel gilt nur für den Fall, daß die Begrenzungsfläche des Kristalls parallel zu den reflektierenden Atom-

ebenen liegt (»symmetrische Reflexion«). Bergen Davis und Mitarbeiter zeigten, daß die Abweichungen bedeutend größer werden, wenn die Kristallbegrenzungsfläche so angeschliffen ist, daß sie mit dem einfallenden Strahl einen kleineren Winkel

als  $\theta$  bildet (»unsymmetrische Reflexion«), also mit den reflektierenden Atomebenen nicht mehr parallel verläuft, und zwar werden die Abweichungen um so größer, je kleiner dieser Winkel ist. Aus der Ewaldschen Theorie folgt für die Differenz zwischen dem gemessenen und dem Braggschen Winkel der Ausdruck:  $\theta - \theta_0 = \Delta \theta = \delta (\cotg \psi + \tg \theta)$ , wo  $\psi$  der Winkel zwischen der Kristallbegrenzungsfläche und dem einfallenden Strahl ist. Man erkennt aus dieser Gleichung, daß bei kleinem  $\psi$  und

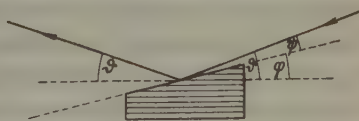


Fig. 2.



großem  $\theta$   $\Delta\theta$  erheblich groß werden kann. Im Falle der symmetrischen Reflexion wird  $\psi$  zu  $\theta$ , und es wandelt sich damit obige Formel um in:  $\Delta\theta = \frac{2\delta}{\sin 2\theta}$ .

Wie aus der Formel hervorgeht, ist der Strahlengang in der Ewaldschen Theorie nicht umkehrbar. Infolgedessen sind die Abweichungen vom Bragg'schen Gesetz besonders klein, wenn der Strahl Austritt unter möglichst kleinem Winkel erfolgt. Im Grenzfall des streifenden Austritts ist dann  $\psi = 2\theta$ , und man erhält

$$\Delta\theta = \frac{\delta}{\sin 2\theta}.$$

In folgender Tabelle sind (nach der Formel 1) berechnete Abweichungen bei symmetrischer Reflexion für *NaCl* und *Ag* angegeben.

Index	200	220	420	600	622	640	
<i>NaCl</i>	0,50	0,25	0,10	0,06	0,04	0,04	X. E.
Index	111	220	311	331	422	333	
<i>Ag</i>	1,12	0,42	0,31	0,18	0,14	0,13	X. E.

Diese Abweichungen sind offenbar zum Teil so groß, daß sie bei Präzisionsbestimmungen nach Debye-Scherrer außerhalb der Fehlergrenzen liegen. Überdies kann aber bei der Debye-Scherrer-Methode zweifellos auch unsymmetrische Reflexion eintreten, wodurch die Abweichungen dann noch vergrößert werden können. So lassen sich größenordnungsmäßig die beobachteten Unterschiede in den verschiedenen Indizes (S. 182, 183) mit den Abweichungen bei Einzelkristallen in Einklang bringen. Da bei den Messungen dieser Arbeit als Korrektionsmethode die Eichung benutzt wurde, erhält man nach der Eichung zugleich die Abweichungen der geeichten und die Abweichungen der Eichsubstanz. Infolgedessen lassen sich aus den Meßergebnissen nur schwer genaue Angaben über die Art der Abweichungen bei Kristallpulvern und keine quantitativen Aussagen gewinnen.

Wie aus den Formeln 1 und 2 hervorgeht, ist die Größe der Abweichungen abhängig von der Elektronendichte. Bei unsymmetrischer Reflexion wird zudem die Größe der Abweichungen (außer von der Ordnung) nicht nur von der Elektronendichte, sondern auch von dem Winkel zwischen der reflektierenden Atomebene und der Kristallbegrenzungsfläche, die vom einfallenden Strahl durchsetzt wird, bestimmt. Falls bei den Kristalliten sowohl der Eichsubstanz als auch der zu eichenden Substanz in gleicher Häufigkeit Flächen mit jedem beliebigen Winkel zu der reflektierenden Atomebene vorkommen, könnte sich der Teil der Abweichungen, der von dem Winkel zwischen der reflektierenden Atomebene und der Kristallbegrenzungsfläche abhängt, bei der Eichung herausheben. So würde z. B. der winkelabhängige Teil der Abweichungen

wegfallen, falls die Kristallite sowohl der Eichsubstanz als auch der zu eichenden Substanz Kugelgestalt hätten. Die Abweichungen wären dann nur noch von der Elektronendichte abhängig. In den meisten Fällen werden die Kristallite des Debye-Scherrer-Verfahrens aber ähnlich wie bei makroskopischen Kristallen von kristallographisch ausgezeichneten Flächen begrenzt sein, die je nach Art der Herstellung des Pulvers bei der Pulverisierung, der Fällung aus einer Lösung oder beim Tempern entstanden sind. Daß bei Kristalliten ebene Flächen als Begrenzungen auftreten, ergaben mikroskopische Untersuchungen der für diese Eichungen benutzten Substanzen (S. 186). Auch unter der Voraussetzung der Begrenzung der Kristallite durch kristallographisch ausgezeichnete Ebenen besteht natürlich die Möglichkeit, daß bei gleicher Form der Kristallite der winkelabhängige Anteil der Abweichungen bei der Eichung sich heraushebt. Dies wird aber wohl nur sehr selten der Fall sein können.

Die Ergebnisse der Eichungen zeigen nun, daß der Einfluß der Elektronendichte auf die Größe der Abweichungen verhältnismäßig gering sein muß. Zur Untersuchung des Einflusses der Elektronendichte wurden zur Eichung zwei Substanzen kombiniert, die sehr verschiedene Elektronendichten aufweisen, und zwar Platin und Lithiumfluorid mit dem Elektronendichtenverhältnis 52/7. Bei diesem großen Elektronendichtenunterschied hätten also bei starker Abhängigkeit der Abweichungen von der Elektronendichte besonders große Abweichungen eintreten müssen. Es ergaben sich aber im Gegenteil bei diesem Substanzpaar im Verhältnis zu den anderen Substanzpaaren nur geringe Abweichungen: es zeigten sich für die mit dem konstanten Werte  $3,91450 \text{ \AA}$  des Platins geeichten Gitterkonstanten des  $\text{LiF}$  für die Indizes 422 und 331 nur Unterschiede von  $0,00084 \text{ \AA}$ , während das Substanzpaar  $\text{TiCl}-\text{Ag}$  mit dem geringen Elektronendichtenunterschied von 17:28 nach Eichung mit dem konstanten Gitterkonstantenwert des  $\text{Ag}$  von  $4,07749 \text{ \AA}$  Unterschiede zwischen den Indizes des  $\text{TiCl}$  332 und 411 von  $0,00153 \text{ \AA}$  aufweist. Ähnlich liegen die Verhältnisse bei dem Substanzpaar  $\text{LiF}-\text{Ag}$ , das mit dem auch noch beträchtlichen Elektronendichtenunterschied von 7:28 nur Unterschiede in den Gitterkonstanten von  $0,00085 \text{ \AA}$  aufweist.

Es ist nach den vorstehenden Überlegungen offensichtlich, daß die Elektronendichte als Komponente bei der Erzeugung der Abweichungen von anderen mitwirkenden Faktoren stark überlagert wird. Als überlagernde Komponente kommt zunächst, wie schon auseinandergesetzt, die Abhängigkeit der Abweichungen von dem Winkel zwischen der Kristallbegrenzungsfläche und der reflektierenden Atomebene in Frage.

Um über die Form und Begrenzung, sowie über die Korngröße der Kristallite Aufschlüsse zu erhalten, wurden die Substanzen mikroskopisch untersucht. Hierzu war sehr starke Vergrößerung notwendig ( $1/12$  Ölimmersion). Es zeigte sich, daß die Korngröße zum Teil an der Grenze des Auflösungsvermögens des Mikroskopes lag, an den kleinsten Körnern ließen sich ebene Flächen nur an Lichtreflexen erkennen. Beim Thallochlorid zeigten sich ausgeprägte Kristallformen. Es treten Oktaeder und Rhombendodekaeder auf. Zum Teil sind die Kristallite lang gestreckt, teils Durchkreuzungsbildungen, teils winkelförmig (Winkel etwa  $70^\circ$ ). Das Kristallpulver wurde zur mikroskopischen Untersuchung in Monobromnaphthalin eingebettet. Die Größenbestimmung ergab einen Mittelwert von  $0,020$  mm. Die Kristallite des Silbers wurden mit einem Erzmikroskop untersucht. Es sind rundliche Klumpen mit der durchschnittlichen Größe von  $0,024$  mm. Diese Klumpen setzen sich aus einer Anzahl Körner zusammen, deren mittlere Größe  $0,0016$  mm beträgt. Diese Körner sind schon sehr schlecht zu erkennen. Es hat den Anschein, daß an ihnen ebene Flächen auftreten. Das Lithiumfluorid wurde in Cedernholzöl und Petroleum eingebettet. Ebene Flächen waren nicht erkennbar. Die Größe der Kristallite ist gering: im Mittel  $0,0027$  mm.

Thallochlorid weist die größten Kristallite mit den am besten ausgebildeten ebenen Begrenzungsflächen auf. Falls die Abweichungen nun in besonders starkem Maße winkelabhängig sind, müßten beim  $TiCl$  die größten Abweichungen auftreten. Wie wir schon gesehen haben, sind tatsächlich die gefundenen Abweichungen bei den Substanzpaaren  $TiCl-Ag$  und  $NaCl-TiCl$  am größten. Die am schlechtesten ausgebildeten Kristallite weisen Silber und Platin auf. Die gefundenen Abweichungen sind bei dem Substanzpaar  $Pt-Ag$  auch am geringsten. Die Kristallite des Lithiumfluorides sind nach den mikroskopischen Beobachtungen um einiges größer als die des Silbers. Analog sind die gefundenen Abweichungen bei den Substanzpaaren  $LiF-Pt$  und  $LiF-Ag$  größer als bei  $Pt-Ag$ . Beim  $NaCl$  wurden etwas geringere Abweichungen als beim  $TiCl$  gefunden.

Diese Vergleiche sprechen für einen starken Einfluß der Winkelabhängigkeit der Abweichungen. Es ist nun aber denkbar, daß bei Debye-Scherrer-Kristalliten die Abweichungen vom Braggschen Gesetz außer von Elektronendichte und Winkel zwischen reflektierender Atomenebene und Kristallbegrenzungsfläche noch von einem dritten Faktor abhängen: der Korngröße. Denn es wäre möglich, daß, wenn nur wenige Atome an der Streuung beteiligt sind wie bei sehr kleinen Kristalliten, die Rückwirkung der Streuwellen der Atome auf die einfallende Welle



und die Atome selbst so gering wird, daß keine Abweichungen mehr eintreten. Wie Herr v. Laue mir gütigst in einem Briefe mitteilte, ist eine Abschätzung der Anzahl Atome, die nötig sind zur Erzeugung der Abweichungen, bisher noch nicht durchgeführt. Auch in seiner neuen Form der dynamischen Theorie ist v. Laue noch zu keinem abschließenden Ergebnis über diese Frage gelangt<sup>1)</sup>.

Man könnte vermuten, daß die Größe der Kristallite, bei der mangels einer genügenden Anzahl von Gitterpunkten die Linienverbreiterung gemäß den Folgerungen aus der Laueschen Theorie einsetzt, zugleich die Grenze ist, an welcher die Abweichungen vom Braggschen Gesetz nicht mehr auftreten oder stark nachlassen. Beides sind ja Effekte, die auf der Zahl der beteiligten Atome basieren. (Würden diese beiden Grenzen nicht zusammenfallen, und würde die Grenze für die Abweichungen in Richtung einer geringeren Atomzahl gegenüber der Grenze der Linienverbreiterung verschoben sein, so wäre vielleicht zu berücksichtigen, daß die Kristallgrößenbestimmungen, die man aus der Linienbreite erhält, verfälscht werden können, da die Abweichungen vom Braggschen Gesetz unter Umständen [Auftreten von Flächen unter verschiedenem Winkel zum einfallenden Strahl] eine Verbreiterung der Interferenzkurven hervorrufen.)

Einer gütigen brieflichen Mitteilung von Herrn Ewald entnehme ich, daß er der Meinung ist, daß die Abweichungen mit abnehmender Teilchengröße erst bei sehr starker Verbreiterung, der Linien, wo nur noch wenige Atome an der Wechselwirkung beteiligt sind, geringer werden.

Der Unterschied in der Größe der Abweichungen besonders zwischen den Substanzpaaren  $Pt-Ag$  ( $0,00039 \text{ \AA}$ ) und  $TiCl-Ag$  ( $0,00153 \text{ \AA}$ ) sowie der Unterschied in der Kristallgröße ist so groß, daß der Verf. zur Erklärung nicht nur eine starke Abhängigkeit vom Winkel zwischen Kristallbegrenzungsfläche und spiegelnder Atomebene, sondern auch eine Abhängigkeit der Abweichungen von der Korngröße annehmen möchte. Gewißheit hierüber kann erst systematische Züchtung von Kristalliten derselben Substanz mit verschiedenen Kristallformen und verschiedenen Korngrößen ergeben.

Weiterhin würde es von Interesse sein zu wissen, welche Rolle die Mosaikstruktur bei den Abweichungen spielt. Wenn die Abweichungen bei abnehmender Korngröße geringer werden, so wäre ein ähnlicher Effekt auch beim Abnehmen der Blockgröße des Kristallmosaiks zu vermuten.

1) Ich möchte Herrn v. Laue auch an dieser Stelle meinen Dank für die Mitteilung aussprechen.



Die Korrekturkurven des Silbers weisen zwischen den Interferenzen 420 und 331 einen Knick auf, dessen Größe  $0,0011 \text{ \AA}$  entspricht. Dieser Knick ließ sich bei allen Silbereichungen nachweisen, und zwar bei den Aufnahmen  $TlCl-Ag$ ,  $LiF-Ag$ ,  $Pt-Ag$  (mit Ausnahme von  $NaCl-Ag$ , wo  $Ag$  331 wegen Koinzidenz zur Eichung nicht benutzt wurde). Dieser Erscheinung läßt sich folgende Erklärung geben: Da bei der Eichung ein konstanter Wert als Eichwert eingesetzt wird, überlagern die Abweichungen die Fehlerkurven bzw. Korrekturkurven. Liegen die  $\theta$ -Werte der einzelnen Indizes genügend weit auseinander, so werden sich die Werte, die von den Abweichungen herrühren, der Fehlerkurve anschmiegen und das monotone Verhalten dieser Kurve nicht merklich stören. Anders ist es, wenn die Reflexionswinkel zweier Indizes nahe beieinander liegen. Der Unterschied in den Gitterkonstanten wird dann den monotonen Verlauf der Korrekturkurve stören können. Dies scheint der Fall zu sein bei den oben erwähnten Silberinterferenzen. 420 reflektiert ( $Cu-Str.$ ) unter dem Winkel  $\theta = 57,8^\circ$  und 331 unter  $\theta = 55,6^\circ$ . Die Interferenzen liegen einander also sehr nahe. Auch bei der Eichkurve des Platins tritt zwischen denselben Interferenzen (420, 331) ein Knick auf, wenn auch in geringerem Maße. Diese Interferenzen liegen bei  $59,2^\circ$  und  $61,7^\circ$ . Diese Erscheinung kann man erwarten, da  $Pt$  und  $Ag$  einander kristallographisch ähnlich sind, so daß gleiche Flächen bei  $Ag$  und  $Pt$  auftreten können.

Bei der Besprechung der Ringeichung auf S. 182 wurde bereits ausinandergesetzt, daß bei der Ringeichung die Schwierigkeit auftritt, den beiden Stoffen  $TlCl$  und  $Pt$  für ihre Verwendung als Eichsubstanz für die Substanzen  $NaCl$  und  $LiF$  einen konstanten Eichwert zu geben. Denn durch die Eichung mit  $Ag$  erhielt man für  $TlCl$  und  $Pt$  unterschiedliche Gitterkonstantenwerte. Nach den im letzten Abschnitt angestellten Überlegungen über die Abweichungen vom Braggschen Gesetz läßt sich über die Ermittlung der wahren Gitterkonstante folgendes aussagen: Berücksichtigt man nur die Abweichungen bei symmetrischer Reflexion, so nähert sich die Gitterkonstante mit wachsender Ordnung asymptotisch einem Grenzwert, der wahren Gitterkonstante. In diesem Falle wäre also eine Extrapolation der für  $TlCl$  und  $Pt$  erhaltenen unterschiedlichen Gitterkonstantenwerte auf  $\theta = 90^\circ$  angebracht. Der Einfluß der Abweichungen bei unsymmetrischer Reflexion bringt aber eine derartige Unbestimmtheit mit sich (wie im vorhergehenden Abschnitt schon ausinandergesetzt), daß weder eine Extrapolation auf  $90^\circ$  noch eine andere derartige Wertefestlegung sich rechtfertigen läßt. Trotzdem wurde, um überhaupt irgend einen Anhalt zu haben und vergleichbare Werte zu erhalten, bei der Bestimmung der Eichwerte von  $TlCl$  und  $Pt$  eine Extra-

polation der unterschiedlichen Gitterkonstantenwerte auf  $\vartheta = 90^\circ$  vorgenommen. Der Vornahme dieser Extrapolation kam zustatten, daß in einigen Fällen, wie bei  $TlCl-Ag$ ,  $LiF-Ag$ ,  $LiF-Pt$ ,  $W$ -Steinsalz, sich durch die erhaltenen Gitterkonstantenwerte eine einigermaßen glatte Kurve legen ließ. Durch diese Extrapolation wurden folgende Werte erhalten:

$TlCl$  (geeicht mit  $Ag$ ): 3,8340 Å ( $25^\circ C$ )<sup>1)</sup>,  
 $Pt$  (geeicht mit  $Ag$ ): 3,9145 Å ( $20^\circ C$ ),  
 $NaCl$  (geeicht mit  $TlCl$ ): 5,6261 Å ( $25^\circ C$ ),  
 $NaCl$  (geeicht mit  $Ag$ ): 5,6283 Å ( $25^\circ C$ ),  
 $LiF$  (geeicht mit  $Pt$ ): 4,0198 Å ( $20^\circ C$ ),  
 $LiF$  (geeicht mit  $Ag$ ): 4,0199 Å ( $20^\circ C$ ),  
 $W$  (geeicht mit Steinsalz): 3,1588 Å.

Die am Ende des letzten Abschnittes angegebenen Gitterkonstanten sollen im folgenden mit Werten verglichen werden, die nach der Formel  $d = \sqrt[3]{\frac{m}{2L\sigma}}$  berechnet sind ( $d$  = Netzebenenabstand,  $M$  = Molekulargewicht,  $L$  = Loschmidtsche Zahl,  $\sigma$  = spezifisches Gewicht). Für die Loschmidtsche Zahl wurde  $L = (60,594 \pm 0,063)$  eingesetzt. Dieser Wert wurde von Compton, Beets und De Foe zur Berechnung der Gitterkonstante von Kalkspat benutzt und von Siegbahn spektroskopischen Messungen an Kalkspat zugrunde gelegt. Für die spezifischen Gewichte wurden folgende Werte, die besonders zuverlässig erscheinen, benutzt:

$Ag$ : Kahlbaum, Roth und Siedler (50) 10,5034 ( $20^\circ C$ ),  
 $NaCl$ : Spangenberg (92) 2,1678 ( $23^\circ C$ ),  
 $NaCl$ : Baxter, Wallace (9) 2,161 ( $25^\circ C$ ),  
 $Pt$ : Kahlbaum, Sturm (51) 21,4403 ( $20^\circ C$ ),  
 $LiF$ : Spangenberg (92) 2,640 ( $25^\circ C$ ),  
 $W$ : v. Arkel (3) 19,344 (Temp. nicht angegeben).

Die Atomgewichte wurden den »International Atomic Weights, 1931, published by the journal of the American Chemical society« entnommen:  $Ag$ : 107,880,  $Tl$ : 204,39,  $Cl$ : 35,457,  $Na$ : 22,997,  $Pt$ : 195,23,  $Li$ : 6,940,  $F$ : 19,00,  $W$ : 184,0.

Der zuerst angegebene Wert ist die aus den einzelnen Meßwerten extrapolierte (siehe oben) Gitterkonstante. Danach folgt die aus dem

1) Der in Naturwiss. 21, 223 und 467 angegebene Wert wurde mittels einer Korrektur für die Abweichungen vom Bragg'schen Gesetz erhalten, die, wie sich später herausstellte, nicht zugänglich ist.

spezifischen Gewicht berechnete Gitterkonstante. Diese ist für die Temperatur der gemessenen Gitterkonstante berechnet. Anschließend folgen die Messungen anderer Autoren. Alle Werte sind in Å angegeben.

Silber:

**4,07800** (als Normale eingesetzter Wert) 25° C **4,07807**

Vegard: 4,060 (95), Kahler: 4,06 (52), McKeehan: 4,080 (54), Gerlach: 4,083—4,076 (37), Wilsey: 4,078 (108), Davey: 4,058 (27), Davey: 4,079 (28), Westgren, Phragmén: 4,080 (101), Sachlowski: 4,06 (87), Holgersson: 4,076 (44), Barth, Lunde: 4,078 (7), Jung: 4,070 (49), Owen, Iball: 4,0773 (80), Sachs, Weerts: 4,0776 (88), Owen, Yates: 4,0772 (83).

Thallochlorid:

**3,8340** 25° C Spezifisches Gewicht nicht gemessen.

Davey: 3,85 (30), Lunde: 3,837 (67).

Natriumchlorid:

**5,6261** (geeicht mit *TlCl*) 25° C **5,62571** (Spangenberg)  
**5,63114** (Baxter, Wallace)

**5,6283** (geeicht mit *Ag*) 25° C

Goldschmidt, Barth, Lunde: 5,626 (40, 8).

Platin:

**3,9145** 20° C **3,91726**

Hull, Davey: 3,930 (47), Kahler: 4,02 (52), Uspenski, Konobejewski: 3,87 (94), Davey: 3,912 (28), Barth, Lunde: 3,903 (6), Owen, Yates: 3,9158 (83), van Arkel: 3,9142 (4).

Lithiumfluorid:

**4,0198** (geeicht mit *Pt*) 20° C **4,01728**

**4,0199** (geeicht mit *Ag*) 20° C

Hull: 4,02 (46), Wyckoff, Posniak: 4,14 (110), Davey: 4,014 (26), Ott: 4,0196 (78), Debye, Scherrer: 4,03—4,14 (31), Bruni, Levi: 4,03—4,04 (17), Ferrari: 4,033 (36).

Wolfram:

**3,1588** **3,154** (van Arkel)

Debye, Scherrer: 3,18 (32), Hull, Davey: 3,150 (47), Davey: 3,155 (28), van Arkel: 3,157 (3), van Arkel: 3,1583 (4).

**9. Über Arbeiten, die nach der kurzen Mitteilung des Verf. (71) erschienen sind und sich auch mit den Abweichungen vom Bragg'schen Gesetz bei der Debye-Scherrer-Methode befassen.**

Owen und Yates<sup>1)</sup> korrigieren die aus den einzelnen Indizes erhaltenen Gitterkonstanten mit der Korrekturformel für Abweichungen bei

1) Owen and Yates, Philos. Mag. 15 (1933) 472.

»symmetrischer Reflexion« (wie sie für große Kristalle benutzt wird). Das dürfte wegen Vernachlässigung der »unsymmetrischen Reflexion« nicht ausreichend sein.

Hägg und Phragmén<sup>1)</sup> geben an, daß »das Zeichen vor dem Korrektions-term (für die Abweichungen) bei Reflexion unter Transmission sogar negativ werden kann«. Sie kommen dann zu dem Schluß, daß »in dem Idealfall, wo die Röntgenstrahlen im Kristall nicht absorbiert werden und keine besonderen Lagen der Kristalloberfläche der reflektierenden Gitterebene bevorzugt sind, die Ausbreitung der Interferenzlinien symmetrisch um die Richtung eines nicht gebrochenen Strahles liegt«. Hierzu kann man folgende Überlegung anstellen: Die allgemeine Formel für Abweichungen bei unsymmetrischer und symmetrischer Reflexion von Ewald lautet:  $\Delta\vartheta = \vartheta - \vartheta_0 = \delta (\cotg \psi + \tg \vartheta_0)$  (Z. Physik 30 (1924) 9, S. 183 dieser Arbeit). Wenn  $\psi$  Werte über  $90^\circ$  annimmt, so wird der erste Ausdruck in der Klammer negativ. Im Grenzfall der streifenden Ausgangsstrahlung, wo  $\psi = 2\vartheta$  wird, wandelt sich der ganze Ausdruck um in  $\Delta\vartheta = \frac{\delta}{\sin 2\vartheta}$ . Der Gesamtausdruck ist also noch immer positiv. Wird  $\psi$  größer als  $2\vartheta$ , so wird im allgemeinen der Laue-Fall eintreten. (Unter dem Ausdruck Häggs und Phragmén's: »Reflexion unter Transmission« ist wohl der Laue-Fall zu verstehen.) Der Übergang zum Laue-Fall bedeutet aber noch nicht ein Negativwerden des Gesamtausdruckes für  $\Delta\vartheta$ . Erst wenn  $\psi$  über  $90^\circ$  und zugleich  $\cotg \psi$  absolut größer als  $\tg \vartheta_0$ , würde der Gesamtausdruck für  $\Delta\vartheta$  negativ werden. Das tritt naturgemäß für kleine  $\vartheta_0$ -Werte leichter ein als für große. Aber selbst in diesem Falle tritt nach der Ewaldschen Formel die Ausbreitung der Interferenzlinien nicht symmetrisch um die Lage des theoretischen Bragg'schen Winkels ein, sondern die Mitte des Reflexionsgebietes würde nach der positiven Seite der Korrektur verschoben sein, da das zweite Glied in der Klammer stets positiv bleibt.

Im weiteren Verlauf ihrer Arbeit geben Hägg und Phragmén an, daß der »Idealfall« (s. o.) nie vorkommt infolge des Einflusses der Absorption und der Ausbildung von bestimmten Oberflächen. Dazu käme ja auch noch, daß dem Primärstrahl im Bragg-Fall doppelt soviel Intensität entzogen wird wie im Laue-Fall.

Wever und Möller<sup>2)</sup> behandeln die Abweichungen vom Bragg-

1) Hägg, G. u. Phragmén, G., Abweichungen von der Bragg'schen Beziehung bei der Pulvermethode. Z. Kristallogr. 86 (1933) 306.

2) Wever, F. u. Möller, H., Über die Präzisionsbestimmung von Gitterkonstanten mit dem Rückstrahlverfahren. Mitteilungen aus dem Kaiser-Wilhelm-Institut f. Eisenforsch. 15 (1933) 59.



schen Gesetz mit Hilfe der Formeln für die Brechung der gewöhnlichen Optik. Sie kommen dabei zu dem Schluß, daß sich bei einer rauhen Oberfläche der Probe die Abweichungen infolge der Brechung bei Ein- und Austritt aufheben, allerdings unter der Voraussetzung, daß die einfallenden und austretenden Strahlen alle Winkel zwischen  $0^\circ$  und  $180^\circ$  mit der Oberfläche in gleicher Häufigkeit bilden.

Wever und Möller finden bei den von ihnen untersuchten Substanzen Eisen und Gold keine Abweichungen. Das steht in Analogie zu den Ergebnissen des Verfassers. Wie S. 186 gezeigt, erscheinen offensichtlich bei den in dieser Arbeit untersuchten Metallen *Pt* und *Ag* die Abweichungen bedeutend kleiner als bei den anderen Substanzen.

Wever und Möller nehmen in einer Anmerkung zu ihrer Arbeit auf die Veröffentlichung des Verf. über die Abweichungen vom Bragg'schen Gesetz bei Pulveraufnahmen (71) Bezug. Sie führen den Umstand, daß sie keine Abweichungen bei ihren Substanzen (*Fe*, *Au*) fanden, auf geringe Korngröße ihrer Substanzen und das Fehlen von kristallographisch ausgezeichneten Flächen der von ihnen benutzten Kristallite zurück.

Bradley und Jay<sup>1)</sup> benutzen zur Eichung des Kameraradius pulverisierten Quarz. (Wie im 1. Teil bereits gezeigt, kann diese Eichungsart nicht sämtliche Fehler beseitigen.) Als Eichwert werden die für die Abweichungen bei »symmetrischer Reflexion« korrigierten Gitterkonstanten benutzt. Hierfür gilt das bei der Arbeit von Owen und Yates Gesagte. Zudem fehlt die Korrektur für die geeichte Substanz.

Auch Straumanis und Mellis<sup>2)</sup> scheinen in dieser Arbeit Verdacht zu haben auf Schwankungen der Gitterkonstantenwerte durch Abweichungen vom Bragg'schen Gesetz (S. 191, unterer Absatz). Sie finden gewisse Schwankungen bei *NaCl*-Aufnahmen, die bei *Ag*-Aufnahmen nicht auftreten.

### 10. Schlußbemerkungen.

Mit den Abweichungen vom Bragg'schen Gesetz bei Debye-Scherrer-Aufnahmen steht vielleicht auch die vermeintliche Abhängigkeit der Gitterkonstanten von der Korngröße in Zusammenhang, die in den Arbeiten von P. Wiest (Z. Physik 74 [1932] 225), sowie E. Schmid, Siebel und Seliger (Metallwirtsch. 11 [1932] 409 u. 685; Z. Physik 85 [1933] 36) behandelt wurde.

1) Bradley, A. J. and Jay, A. H., Quartz as a standard for accurate lattice-spacing measurements, Proc. physic. Soc. 45 (1933) 507.

2) Straumanis, M. und Mellis, O., Präzisionsaufnahmen nach dem Verfahren von Debye und Scherrer, Z. Physik 94 (1935) 184.

Man könnte vorschlagen, daß zur Entscheidung darüber, ob in einem Falle die gefundenen Abweichungen reell sind, oder ob sie durch Korrektionsfehler verursacht sind, die anomale Dispersion herangezogen wird. Nach der Aufnahme der Substanz mit einer gebräuchlichen Wellenlänge ließe sich unter Umständen auch eine Wellenlänge finden, bei der die anomale Dispersion in Erscheinung tritt. In diesem Falle würde eine starke Verminderung der beobachteten Abweichungen eintreten, falls es sich wirklich um Abweichungen vom Bragg'schen Gesetz handelt.

Nach Abschluß der Untersuchung erschienen folgende Arbeiten:

M. Straumanis und A. Ievins, Präzisionsaufnahmen nach dem Verfahren von Debye und Scherrer II, Z. Physik **98** (1936) 461.

A. Ievins u. M. Straumanis, Experimentelle oder rechnerische Fehlerelimination bei Debye-Scherrer-Aufnahmen, Z. Krist. **94** (1936) 40.

Die Verfasser geben ein interessantes Verfahren zur Elimination der Fehler an: Sie setzen den Film so in die Kamera ein, daß seine Enden sich ungefähr bei  $\vartheta = 45^\circ$  treffen. Durch Vermessung der Debye-Scherrer-Ringe und Feststellung der Mitte des Ein- und Austrittspunktes des Primärstrahles wird der Filmdurchmesser berechnet. Hierdurch eliminieren die Verfasser die Verzerrungen des Filmes. Dagegen werden nicht beseitigt die Justierungsfehler der Blende, des Präparates und des Filmes und die Fehler durch Absorption im Präparat. Diese Fehler verringern die Verfasser dadurch, daß sie ein sehr dünnes Präparat und eine genau gearbeitete Kamera verwenden, außerdem legen sie große Sorgfalt auf Zentrierung und Justierung.

Ievins und Straumanis geben in der letzteren der oben zitierten Arbeiten an, daß es nicht ratsam sei,  $TlCl$  als Eichsubstanz zu benutzen, weil  $TlCl$  durch Röntgenstrahlen stark zersetzt würde. Sie beziehen sich dabei auf eine ältere Arbeit von Renz (Helv. chim. Acta **2** [1919], **4** [1921]). Nach den Erfahrungen des Göttinger 1. Physikalischen Institutes ist aber gerade beim  $TlCl$  die Photolyse äußerst gering. Reine Kristalle zeigen nach sehr starker Bestrahlung nur eine ganz schwache rötliche Verfärbung. Auch der Verf. konnte bei seinem Material nach langer starker Bestrahlung nur ganz geringe Verfärbung feststellen.

Herrn Professor V. M. Goldschmidt möchte ich für sein stetes, förderndes Interesse an der Arbeit und seine vielen Anregungen meinen herzlichen Dank aussprechen.

#### Literaturverzeichnis.

1. Ageew, N., Hansen, M., Sachs, G., Z. Physik **66** (1930) 350.
2. Ageew, N., Sachs, G., Z. Physik **63** (1930) 293.
3. van Arkel, A. E., Physica **6** (1926) 64.

4. van Arkel, A. E., Z. Kristallogr. **67** (1928) 235.
5. van Arkel, A. E., Burgers, W. G., Z. Metallkde **23** (1931) 149.
6. Barth, T., Lunde, G., Z. physik. Chem. **117** (1925) 478.
7. Barth, T., Lunde, G., Z. physik. Chem. **121** (1926) 78.
8. Barth, T., Lunde, G., Z. physik. Chem. **126** (1927) 417.
9. Baxter, Wallace, J. Amer. chem. Soc. **38** (1916) 259.
10. Bohlin, H., Ann. Physik **61** (1920) 421.
11. Bradley, A. J., Jay, A. H., Proc. physic. Soc. **44** (1932) 563.
12. Bradley, A. J., Jay, A. H., Proc. physic. Soc. **45** (1933) 507.
13. Bragg, W. H., Proc. physic. Soc. **33** (1921) 222.
14. Bredig, M. A., Z. Physik **65** (1930) 430.
15. Brentano, J., Philos. Mag. **9** (1930) 525.
16. Broch, E., Z. physik. Chem. **127** (1927) 446.
17. Bruni, G., Levi, G. R., Rend. Accad. Lincei **23** (1924) 377.
18. Burgers, W. G., Basart, J. C., Z. Kristallogr. **75** (1930) 155.
19. Busse, W., Z. Physik **63** (1930) 227.
20. Busse, W., Z. Physik **66** (1930) 285.
21. Busse, W., Z. Physik **67** (1931) 296.
22. Claassen, A., Philos. Mag. **9** (1930) 57.
23. Compton, A. H., Beets, H. N., De Foe, O. K., Physic. Rev. **25** (1925) 625.
24. Davey, W. P., J. opt. Soc. Amer. **5** (1921) 479.
25. Davey, W. P., Gener. electr. Rev. **25** (1922) 565.
26. Davey, W. P., Physic. Rev. **21** (1923) 143.
27. Davey, W. P., Phys. Rev. **23** (1924) 292.
28. Davey, W. P., Phys. Rev. **25** (1925) 753; **26** (1925) 736.
29. Davey, W. P., Z. Kristallogr. **63** (1926) 316.
30. Davey, W. P., Wich, F. G., Physic. Rev. **17** (1921) 403.
31. Debye, P., Scherrer, P., Physik. Z. **17** (1916) 277.
32. Debye, P., Scherrer, P., Physik. Z. **18** (1917) 291.
33. Dehlinger, U., Z. Kristallogr. **65** (1927) 615.
34. Dehlinger, U., Weerts, J., Z. Metallkde **24** (1932) 312.
35. Erdal, A., Z. Kristallogr. **65** (1927) 70.
36. Ferrari, A., Rend. Accad. Lincei **1** (1925) 664.
37. Gerlach, W., Z. Physik **9** (1922) 184.
38. Gerlach, W., Physik. Z. **23** (1922) 114.
39. Goldschmidt, V. M., Thomassen, L., Die Kristallstruktur natürlicher und synthetischer Oxyde von Uran, Thorium und Cerium. Dybwad. Kristiania 1923.
40. Goldschmidt, V. M., Geochemische Verteilungsgesetze der Elemente. VIII. Dybwad. Oslo 1927.
41. Greenwood, G., Philos. Mag. **3** (1927) 963.
42. Hadding, A., Zbl. Mineral., Geol., Paläont. 1921 S. 631.
43. Hägg, G., Phragmén, G., Z. Kristallogr. **86** (1933) 306.
44. Holgersson, Ann. Physik **79** (1926) 35.
45. Hull, A. W., Physic. Rev. **10** (1917) 661.
46. Hull, A. W., Trans. Amer. Instit. Electr. Eng. **38** (1919) 1445.
47. Hull, A. W., Davey, W. P., Physic. Rev. **17** (1921) 571.
48. de Jong, W. F., Physica **7** (1927) 23.
49. Jung, H., Z. Kristallogr. **64** (1926) 413.

50. Kahlbaum, Roth, Siedler, Z. anorg. allg. Chem. **29** (1902) 177.
51. Kahlbaum, Sturm, Z. anorg. allg. Chem. **46** (1905) 217.
52. Kahler, H., Physic. Rev. **18** (1921) 210.
53. McKeehan, L. W., J. Frankl. Inst. **193** (1922) 231.
54. McKeehan, Physic. Rev. **20** (1922) 424.
55. Kettmann, G., Z. Physik **53** (1929) 198.
56. Kirchner, F., Ann. Physik **69** (1922) 59.
57. Kirchner, F., Physik. Z. **23** (1922) 114.
58. Kolkmeijer, N. H., Trans. Faraday Soc. **25** (1929) 392.
59. Kolkmeijer, N. H., Moesveld, A. L., Z. Kristallogr. **80** (1931) 63.
60. Kolkmeijer N. H., Moesveld, A. L., Physik. Z. **33** (1932) 265.
61. Kurdjumow, G., Z. Physik **43** (1927) 921.
62. Küstner, H., Physik. Z. **23** (1922) 257.
63. Lange, H., Ann. Physik **76** (1925) 455.
64. v. Laue, M., Z. Kristallogr. **64** (1926) 115.
65. Lihl, F., Z. Kristallogr. **81** (1932) 142.
66. Lihl, F., Z. Kristallogr. **83** (1932) 193.
67. Lunde, G., Z. physik. Chem. **117** (1925) 51.
68. Mark, H., Ehrenberg, W., Z. Physik **42** (1927) 807.
69. Helen Dick Megaw, Phil. Mag. **14** (1932) 130.
70. Menzer, G., Fortschr. Mineral., Kristallogr., Petrogr. **16** (1932) 162.
71. Moeller, K., Naturwiss. **21** (1933) 61.
72. Moeller, K., Naturwiss. **21** (1933) 223 und 467.
73. Möller, H., Reis, A., Z. physik. Chem. **139** (1928) 425.
74. Nähring, E., Z. techn. Physik **15** (1934) 151.
75. Neuburger, M. C., Z. Physik **67** (1930) 845.
76. Orbán, G., Z. Physik **95** (1935) 474.
77. Ott, H., Physik. Z. **24** (1923) 209.
78. Ott, H., Ber. Bayr. Akad. Wiss. 1924, S. 31.
79. Ott, H., Z. Kristallogr. **63** (1926) 222.
80. Owen, E. A., Iball, J., Phil. Mag. **13** (1932) 1020.
81. Owen, E. A., Preston, G. D., Proc. phys. Soc. **35** (1923) 101.
82. Owen, E. A., Preston, G. D., Proc. phys. Soc. **36** (1924) 14.
83. Owen, E. A., Yates, E. L., Phil. Mag. **15** (1933) 472.
84. Pauli, O., Z. Kristallogr. **56** (1921) 591.
85. Regler, F., Physik. Z. **32** (1931) 680.
86. Rusterholz, A., Helv. phys. Acta **4** (1931) 68.
87. Sachlowski, Ann. Physik **77** (1925) 241.
88. Sachs, G., Weerts, J., Z. Physik **60** (1930) 481.
89. Sachs, G., Weerts, J., Z. Physik **64** (1930) 344.
90. Seemann, H., Ann. Physik **59** (1919) 455.
91. Simson, Cl. v., Z. physik. Chem. **109** (1924) 183.
92. Spangenberg, Z. Kristallogr. **57** (1922) 494.
93. Straumanis, Mellis, Z. Physik **94** (1935) 184.
94. Uspenski, Konobejewski, Z. Physik **16** (1923) 215.
95. Vegard, L., Phil. Mag. **31** (1916) 83.
96. Vegard, L., Z. Physik **5** (1921) 17.
97. Wagner, E., Kühlenkampff, H., Ann. Physik **68** (1922) 369.



98. Weerts, J., Z. Metallkde **24** (1932) 138.
99. Westgren, A., Lindh, A. E., Z. physik. Chem. **98** (1921) 181.
100. Westgren, A., Phragmén, G., J. Iron Steel Inst. **109** (1924) 159.
101. Westgren, A., Phragmén, G., Phil. Mag. **50** (1925) 311.
102. Wever, F., Möller, H., Z. Metallkde **23** (1931) 149.
103. Wever, F., Möller, H., Arch. Eisenhüttenw. **5** (1931/32) 215.
104. Wever, F., Möller, H., Mitt. Kais.-Wilh.-Inst. Eisenforschg **15** (1933) 59.
105. Wiest, P., Z. Physik **74** (1932) 225.
106. Wiest, P., Z. Physik **81** (1933) 121.
107. Wilsey, R. B., Phil. Mag. **46** (1923) 487.
108. Wilsey, R. B., Phil. Mag. **50** (1923) 487.
109. Wyckoff, R. W. G., Amer. J. Sci. **2** (1921) 244.
110. Wyckoff, R. W. G., J. Wash. Acad. Sci. **11** (1921) 431; ebenda **12** (1922) 248.
111. Wyckoff, R. W. G., Z. Kristallogr. **59** (1924) 55.

Eingegangen den 24. Februar 1937.

---

# Ein einfaches Röntgenrohr mit geringem Energieverbrauch.

## Beiträge zur Weitwinkelmethode.

Von B. Heß<sup>1)</sup> in Stuttgart.

### 1. Röntgenrohr.

Im Jahre 1921 wurde von W. Gerlach<sup>2)</sup> eine Röntgenröhre angegeben, deren Prinzip darin besteht, daß ein Teil der Außenwand der Röhre als metallische Halbkugel die Kathode bildet, während die Anode im oder dicht am Fokus der Kathodenstrahlen angebracht ist. Anschließend an diese Konstruktion wurde ein neuer Röhrentyp entwickelt (Fig. 1).

Die Röhre ist eine Ionenröhre. Die halbkugelförmige Kathode sitzt auf einer Glasplatte auf, die in der Mitte eine konische Bohrung mit 2–3 mm Durchmesser an der Spitze besitzt. Außen trägt sie über der

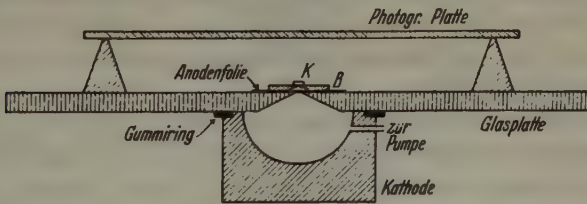


Fig. 1. Schnitt durch die Röntgenröhre (Halbe natürliche Größe).

*B* Blende; *K* Kristall; *P* Platte.

Bohrung eine aufgeklebte Metallfolie als Antikathode. Diese befindet sich im Brennpunkt der Kathodenstrahlen und ist geerdet. Der Brennfleck hat einen Durchmesser von etwa 2 mm. Die Strahlung, welche durch die Folie nach außen tritt, wird zur Kristallanalyse benutzt. Es ist auf diese Weise möglich, bis auf kleinste Entfernungen an den Brennfleck heranzukommen.

Die Kathode besteht aus einem Metallklotz, in welchen die Kalotte eingedreht ist, oder aus einer Kalotte aus Blech. Die Dichtung zwischen ihr und der Glasplatte besorgt ein Gummiring, wobei Glasplatte und Kathode durch den Atmosphärendruck genügend fest aneinander ge-

1) Gekürzte Dissertation München, Universität 1935.

2) W. Gerlach: Physik. Z. **22** (1921) 557; Verh. dtsch. physik. Ges. **56** (1921) 55.

preßt werden. Die Röhre liegt dauernd an einer kleinen Quecksilber-Dampfstrahlpumpe mit Vorvakuum.

Die Hochspannung zum Betrieb der Röhre wurde geliefert von einem kleinen Induktorium mit Wagnerschem Hammer und 8 oder 10 V Primärspannung. Die Betriebsspannung auf der Sekundärseite war maximal 30—35 kV, die mittlere Stromstärke unter 0,1 mA. Was das Rohr bei diesem kleinen Energieverbrauch zu leisten vermag, geht aus den beigegeführten Aufnahmen hervor. Aufnahme Fig. 4 wurde mit Gleichstrom gemacht, welcher einer Stabilivolanlage entnommen wurde.

Die beiliegenden Aufnahmen wurden mit  $Cu-K$ -Strahlung gemacht; als Anode wurde dabei eine 10  $\mu$ -Kupferfolie verwendet. Bei Verwendung einer Folie aus einem einzigen Metall wird die Strahlung sehr gut gefiltert. Geringere Absorptionsverluste können erreicht werden bei Verwendung einer 10  $\mu$ -Al-Folie mit einem einige  $\mu$  dicken Kupferbelag auf der Innenseite.

Die Zerstäubung des Kathodenmaterials spielt bei dem beschriebenen Röhrentyp keine große Rolle mehr, da die Reinigung der Glasplatte leicht vorzunehmen ist und nur einige Minuten Betriebsunterbrechung erfordert. Es hat sich gezeigt, daß auch ein verhältnismäßig dicker Metallbeschlag auf der Glaswand des Entladungsraumes die Entladung nicht ungünstig beeinflusst.

Bei der benutzten Stromstärke wurde die Anode durch Wassertropfen gekühlt, welche in Abständen von etwa 6 sec über die Anodenfolie der schief gestellten Röhre liefen, oder es wurde in einem fein ausgezogenen Glasröhrchen Wasser zugeführt und in dünner Lamelle über die erhitzte Stelle der Folie geschickt. Um die Absorptionsverluste im Wasser zu vermeiden und die Belichtungszeit weiter herabzusetzen, könnte mit einem Luftstrom gekühlt werden. Die Lebensdauer einer Folie ist 20—30 Stunden. Dauerbelastungen ohne Unterbrechung wurden bis zu 15 Stunden durchgeführt, ohne eine Verschlechterung des Rohres zu beobachten.

Eine Eigenschaft der Röhre, welche sich besonders bei Transformatorbetrieb nützlich erweisen wird, ist ihre gute Ventilwirkung. Dadurch ist erstens vermieden, daß eine Eigenstrahlung des Kathodenmaterials störend in Erscheinung tritt und zweitens ist die Anodenfolie nicht bei falscher Stromrichtung der zerstörenden Wirkung des positiven Ionenbombardements ausgesetzt.

Ein Vorzug der beschriebenen Röntgenanlage ist ihre gefahrlose Handhabung sowie ihre geringe Raumbeanspruchung. Die Anode kann leicht gewechselt werden.

Eine Röhre von halber Größe (d. h. wie die Zeichnung Fig. 1) wurde hergestellt und mit Erfolg betrieben. Ferner wurde nach dem beschriebenen Bauprinzip eine Röhre mit Strichfokus gebaut, bei welcher in die Glasplatte ein 1,5 cm langer und 1,5 mm breiter Spalt eingesägt war, der sich nach dem Röhreninnern flach ausweitete. Die Kathode hatte einen Durchmesser von 6 cm.

## 2. Weitwinkelaufnahmen.

Die Weitwinkelmethode nach dem Durchstrahlverfahren von F. W. Spiers<sup>1)</sup> zeichnet sich durch einfache Aufnahmetechnik und die Verwendbarkeit sehr kleiner Kristalle aus.

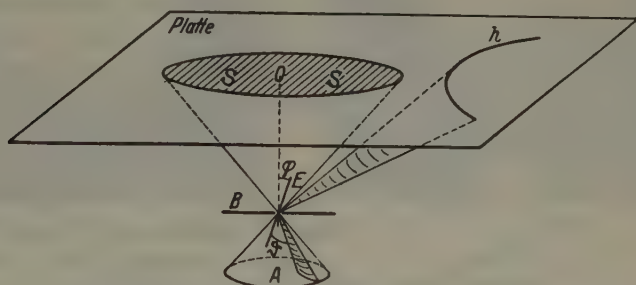


Fig. 2. *A* Anode; *B* Blende; *E* Reflektierende Ebene; *h* Interferenzhyperbel; *S* Schwärzung durch die Primärstrahlung; *O* Schnittpunkt der Hyperbelachsen.

Die Methode ist aus Fig. 2 zu ersehen: Durch eine Blende *B* wird aus der von der Röntgenröhre kommenden Eigenstrahlung ein konzentrisches Bündel ausgeblendet, in dessen Konvergenzpunkt der Kristall steht. Die Strahlen, welche an einer Gitterebene reflektiert werden, liegen auf einem Kegelmantel um die Normale der reflektierenden Ebene. Sie treffen zum Teil die Photoplatte und zwar auf Hyperbeln, deren eine Achse die senkrechte Projektion der Kegelachse (Ebenennormale) auf die Platte ist. Die gemeinsame Spitze der Kegel am Konvergenzpunkt der Strahlung liegt normal über dem Schnittpunkt (*O*) der Hyperbelachsen auf der Platte.

Fig. 3 dient zur Orientierung über die auf der Aufnahme zu erwartenden Reflexionen. Im oberen Teil der Figur ist als Ordinate der Glanzwinkel  $\vartheta$  des Strahls an der reflektierenden Ebene und als Abszisse die Neigung  $\varphi$  der reflektierenden Ebene gegen die Achse des Primär-

1) F. W. Spiers: Unveröffentlichte Arbeit aus dem Institut für Experimentalphysik der Universität München.



strahlenkegels aufgetragen. Bei  $50^\circ$  voller Divergenz des Primärstrahlenbündels und bei der Annahme, daß Interferenzen mit Abbeugungswinkeln bis zu  $80^\circ$  gegen die Achse des Primärstrahlenbündels von der Platte aufgefangen werden, geben die Koordinaten von Punkten in dem waagrecht schraffierten Viereck den möglichen Bereich von Ebenenneigung und Glanzwinkel der auf der Platte registrierten Interferenzen. Das senkrecht schraffierte Dreieck gibt den Bereich von Ebenenneigung und Glanzwinkel der in den Primärfleck fallenden Interferenzen. Der

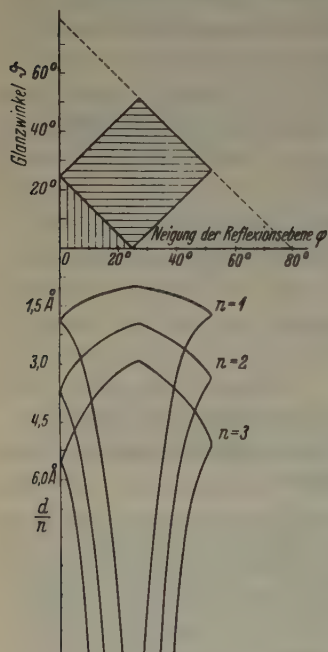


Fig. 3. Übersicht über den Aufnahmebereich.

Blende bestimmt; hier etwa  $\frac{4}{10}$  mm. Bei der Auswertung der Interferenzbilder wird vorausgesetzt, daß eine Netzebene des Kristalls parallel zur Photoplatte orientiert ist. Da der Kristall mit einer Fläche auf der Blende aufliegt, wird die Platte der Blende parallel angeordnet. Auf der Glasplatte der Röhre sind 4 Klötzchen gleicher Dicke aufgeklebt, auf welche die Platte zu liegen kommt.

Die Aufnahmen können mit einfachen apparativen Mitteln durchgeführt werden. Die Justierung ist sehr einfach; es ist lediglich nötig, den Kristall fest auf die Blende aufzusetzen und die Platte aufzulegen.

untere Teil der Figur stellt denselben möglichen Bereich der registrierten Interferenzen dar, nur sind jetzt auf der Ordinate an Stelle der Glanzwinkel die nach der Bragg'schen Formel für  $\lambda_{CuK\alpha}$  berechneten Werte  $d/n$  ( $d$  Ebenenabstände,  $n$  Ordnung der Reflexion) aufgetragen.

### 3. Aufnahmegerät.

In Fig. 4 ist die Anordnung von Röhre, Kristall und Platte dargestellt. Auf die Anodenfolie der in Teil 1 beschriebenen Röhre ist eine Bleiblenne  $B$  von 1,5 mm Dicke aufgesetzt. In die Blende ist ein 1 mm hoher Kanal für das Kühlwasser eingefräst. Das Loch der Blende befindet sich über der strahlenden Stelle der Anodenfolie. Der kleine Durchmesser der konischen Bohrung ist  $\frac{2}{10}$  mm. Der Kristall  $K$  wird mit etwas Fett oder Celeon bestrichen und über das Loch der Blende geklebt. Seine kleinste Größe ist durch das Loch der

Die Methode eignet sich zur Mikroanalyse, da die kleinste verwendbare Größe des Kristalls nur vom Durchmesser der Blendenöffnung abhängt.

Fig. 4, 5 und 11 zeigen Beispiele für die Leistung der Anordnung.



Fig. 4.



Fig. 5.

Abstände, Kristall-Platte ca. 15 mm, Kristall-Strahlenquelle ca. 2 mm.  
Kupfer-K-Strahlung.

Fig. 4. Glimmer. 0,08 mA Gleichstrom, 25 KV, Belichtungszeit 45 Min. (Doneo-Röntgenfilm, doppelseitig begossen).

Fig. 5. Glimmer. Stromstärke unter 0,1 mA (Induktorium), maximale Spannung 30—35 KV, Belichtungszeit 45 Min. (Platte: Hauff, Ortho-Lichthoffrei).

#### 4. Auswertung der Aufnahmen.

Lage und Gitterebenenabstand der reflektierenden Ebenen kann auf verschiedene Weise berechnet werden.

$\varphi$  sei die Neigung der Reflexionsebene gegen die Plattennormale,  $\vartheta$  der Glanzwinkel und  $D$  der Abstand Kristall — Platte. Dann lassen sich durch  $D$ ,  $\varphi$  und  $\vartheta$  folgende leicht meßbare Größen ausdrücken:

1. Die Entfernung des Hyperbelscheitels vom Schnittpunkt der Hyperbelachsen.

2. Die Entfernungen eines beliebigen Hyperbelpunktes vom Scheitel der Hyperbel und Schnittpunkt der Hyperbelachsen.

3. Die Länge der Hyperbeläste.

4. Die Scheiteldifferenzen der Hyperbeln der  $K_\alpha$ - und der  $K_\beta$ -Komponente.

Zur Berechnung der gesuchten Größen  $\varphi$  und  $\vartheta$  aus den gemessenen Größen 1—4 sowie  $D$  stehen somit 6 Wege zur Verfügung.

Linnik<sup>1)</sup> benutzt zur Berechnung die Größen 1 und 3 und die Größen 1 und 4 zur Prüfung der Ergebnisse. F. W. Spiers<sup>2)</sup> rechnet mit den Gleichungen 1 und 4. Seemann<sup>3)</sup>, welcher bei seinem Reflexionsverfahren zum Teil in sich geschlossene Figuren erhält, benutzt die Figurenachsen zur Berechnung.

Der bequemste und sicherste Weg zur Bestimmung der Basiszelle ist die Vermessung von Identitätsabständen  $J$  nach der Schichtlinienbeziehung.

a) Die zu vermessende Gittergerade soll in der Ebene liegen, welche parallel zur Photoplate ist.

Das Drehen des Kristalls bei der Schichtlinienmethode kann durch fächerförmiges Bestrahlen ersetzt werden. Bei der Bestrahlung mit

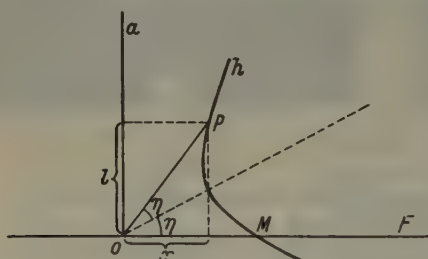


Fig. 6.

räumlich-divergentem Bündel ist für jede Gittergerade  $a$  (vgl. Fig. 6) in der betrachteten Ebene ein solches, senkrecht dazu stehendes, fächerförmiges Bündel vorhanden. Die Spur eines Strahlenfächers auf der Platte sei  $F$  und  $M$  sei der Schnittpunkt von  $F$  mit einer Interferenzhyperbel  $h$ . Dann

trifft der in der Fächerebene einfallende Strahl die Hyperbel in dem symmetrisch zu  $M$  gelegenen Punkte  $P$ .

Man konstruiert also die gesuchten Interferenzpunkte dadurch, daß man mit den Strecken  $OM$  im Zirkel einen Kreis um  $O$  schlägt. Der Schnittpunkt dieses Kreises mit der Hyperbel ist der gesuchte Interferenzpunkt.

Sind auf diese Weise alle Schnittpunkte von Hyperbeln mit  $F$  an den zugehörigen Hyperbelachsen gespiegelt, so sind alle Punkte gefunden, welche man durch Drehung des Kristalls um die Gittergerade  $a$  als Achse und um einen Winkelbereich gleich der Divergenz des Strahlenfächers erhalten hätte, mit Ausnahme der durch den Primärfleck verdeckten Interferenzen. Für Hyperbeläste, welche  $F$  nicht schneiden, weil sie zu kurz sind, kann  $OM$  berechnet werden.

1) W. Linnik, Z. Physik 61 (1930) 220.

2) F. W. Spiers, a. a. O.

3) H. Seemann, Ann. Physik 7 (1930) 633.

Die Schichtlinienpunkte  $P$  liegen auf Hyperbeln mit  $a$  als Achse. Sind  $a$  und  $F$  die Achsen eines rechtwinkligen Koordinatensystems mit dem Ursprung in  $O$ ,  $l$  und  $x$  die Koordinaten von  $P$ ,  $\mu$  der Winkel, welchen der Interferenzkegel um  $a$  mit dem Strahlenfächer  $F$  bildet, und  $D$  der Abstand Kristall — Platte, so ist:

$$\operatorname{tg} \mu = \frac{l}{\sqrt{D^2 + x^2}}$$

$$J = \frac{n\lambda}{\sin \mu}$$

$$J/n = \frac{\lambda\sqrt{D^2 + l^2 + x^2}}{l}$$

$D$  ist bekannt.  $n$  ist die Ordnung des Interferenzpunktes. Die Werte  $n/J$  müssen sich wie kleine ganze Zahlen verhalten. Durch Vergleichen der Werte läßt sich der Identitätsabstand  $J$  ermitteln. Am besten verfährt man wie im Beispiel am Schluß der Arbeit angegeben ist. Man schreibt jeden Wert  $J/n$  und sein Vielfaches in Kolonnen an. Der kleinste innerhalb der Fehlergrenze übereinstimmende Wert ist das gesuchte  $J^1$ ). Der relative Fehler von  $J/n$  nimmt mit höherer Ordnung ab. Bei einem Abstand  $D = 15$  mm und einer Meßgenauigkeit von  $1/10$  mm beträgt für mittlere Koordinatenwerte  $x$  und  $l = 30$  mm der Fehler  $\pm 0,4\%$ .

In Fig. 7 ist ein graphisches Auswertungsverfahren angegeben. Man trägt von  $O$  nach  $A$  auf der Abszisse die gemessene  $x$ -Koordinate des Punktes  $P$  ab, fällt ein Lot auf die in der Entfernung  $D$  (Platte — Kristall) gezeichnete Parallele zur Abszisse und überträgt die Entfernung des Schnittpunktes von  $O$  auf die Abszisse zurück. Die Senkrechte in diesem Punkte der Abszisse schneidet die in der Entfernung der  $l$ -Koordinate von  $P$  gezeichnete Parallele zur Abszisse in einem Punkte  $B$ , welchen man mit  $O$  verbindet. Eine im Abstand der Wellenlänge  $\lambda$  parallel zur Abszisse gezogene Gerade schneidet diese Verbindungslinie in einem Punkte, dessen Entfernung von  $O$  den gesuchten Identitätsabstand in dem gewählten Maßstabe gibt.

Bei der Berechnung von  $J/n$  war die Richtung der Gittergeraden in der Kristallebene parallel zur Photoplatte als bekannt vorausgesetzt.

1) Hat man zur Bestimmung von  $J$  die Koordinaten von nur wenigen Punkten, so muß man damit rechnen, daß die Ordnungen der einzelnen Interferenzpunkte einen gemeinsamen Teiler  $c$  haben. In diesem Falle liefert der kleinste gemeinsame Wert nicht  $J$  sondern  $J/c$ . Durch Bestimmen von Identitätsabständen in anderen Richtungen und Vergleichen der Werte kann der gemeinsame Teiler ermittelt werden.



Die Richtungen der Gittergeraden in dieser Ebene sind in den Scheiteltangenten der Hyperbeln gegeben, denn diese sind parallel den Schnitteinlinien zweier Netzebenen. Die Hyperbelachsen sind jeweils die zugehörigen Spuren der Strahlenfächer  $F$ .

b) Identitätsabstände in beliebiger Richtung.

Die Richtung einer Gittergeraden sei bekannt.

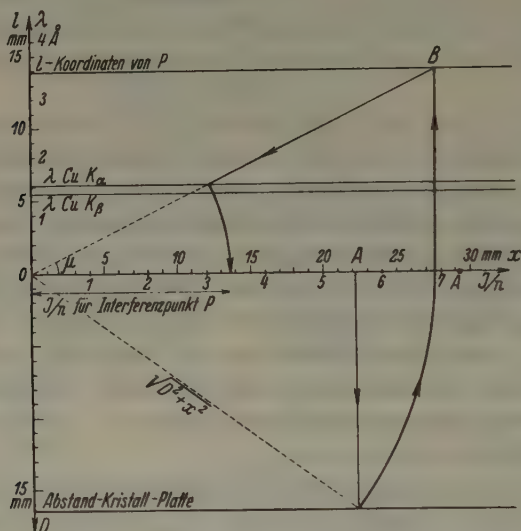


Fig. 7. Graphische Ermittlung des Identitätsabstandes.

Trifft der einfallende Strahl schief auf die Gittergerade, so lautet die Interferenzbedingung:

$$\frac{J}{n} = \frac{\lambda}{\cos \alpha + \cos \alpha_0},$$

$\alpha_0$  und  $\alpha$  sind die Winkel, welche der einfallende bzw. reflektierte Strahl mit einer Richtung der Gittergeraden einschließt. Die Ebene des Strahlenfächers und seine Spur auf der Platte seien wieder  $F$ . Der Fächer soll senkrecht zu der Orthogonalprojektion  $g$  der zu bestimmenden Gittergeraden  $KG$  auf der Platte sein (vgl. Fig. 8).

Aus dem sphärischen Dreieck  $P'PG$  ergibt sich für  $\alpha$ :

$$\cos \alpha = \frac{l \cos \psi + D \sin \psi}{\sqrt{x^2 + l^2 + D^2}}.$$

Aus dem sphärischen Dreieck  $Q'P'G$  ergibt sich für  $\alpha_0$ :

$$\cos \alpha_0 = -\sin \psi \cos \omega.$$

Ferner ist:  $\text{ctg } \omega = \cos \eta \text{ ctg } (\varphi - \vartheta),$

wenn  $\eta$  den Winkel bedeutet, den die Achse der Hyperbel, auf welcher  $P$  liegt, mit  $F$  einschließt ( $\text{tg } 2\eta = \frac{l}{x}$ ).

$$\cos \alpha_0 = \frac{-\sin \psi \cos \eta \text{ ctg } (\varphi - \vartheta)}{\sqrt{1 + \cos^2 \eta \text{ ctg}^2 (\varphi - \vartheta)}}$$

$$\cos \alpha + \cos \alpha_0 = \frac{\cos \psi l}{\sqrt{x^2 + l^2 + D^2}} + \sin \psi \left( \frac{D}{\sqrt{x^2 + l^2 + D^2}} - \frac{\cos \eta \text{ ctg } (\varphi - \vartheta)}{\sqrt{1 + \cos^2 \eta \text{ ctg}^2 (\varphi - \vartheta)}} \right).$$

$D, l, x, \eta$  sind meßbare Größen,  $\vartheta$  und  $\varphi$  wird nach einer der 6 oben genannten Methoden bestimmt,  $\psi$  wurde als bekannt vorausgesetzt.

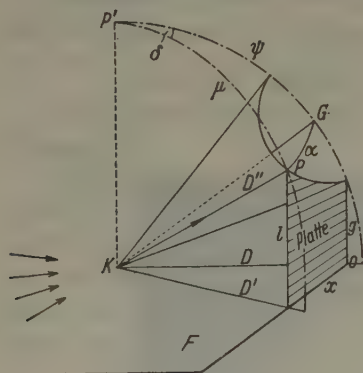


Fig. 8.

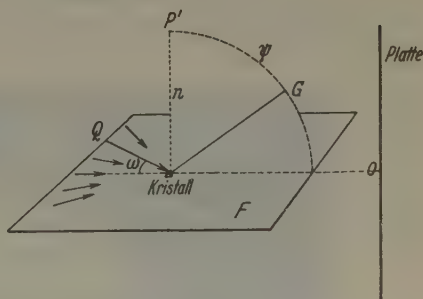


Fig. 9.

Fig. 8.  $K$  Ort des Kristalls und Kugelmittelpunkt;  $K-G$  Richtung der Gittergeraden;  $\psi$  Winkel der Gittergeraden mit der Netzebene, welche parallel der Photoplatte ist;  $\alpha$  halbe Öffnung des Interferenzkegels;  $P$  Interferenzpunkt;  $x, l$  Koordinaten von  $P$  auf  $F$  und  $g$ ;  $O$  Schnittpunkt der Hyperbelachsen;  $D$  Abstand Kristall-Platte.

Aus der berechneten Neigung zweier Gitterebenen kann die Richtung einer Gittergeraden ( $\psi$ ) bestimmt werden. Zeigt die Anordnung der Interferenzen auf der Platte Drehsymmetrie, so steht eine Drehachse senkrecht zur Platte ( $\psi = 90^\circ$ ). Als Meßpunkte für Identitätsabstände in dieser Richtung benutzt man am einfachsten die Scheitelpunkte der Interferenzhyperbeln ( $l = 0, \eta = 0$ ). Die obige Beziehung lautet dann:

$$\cos \alpha + \cos \alpha_0 = \frac{D}{\sqrt{x^2 + D^2}} - \frac{\text{ctg } (\varphi - \vartheta)}{\sqrt{1 + \text{ctg}^2 (\varphi - \vartheta)}}.$$

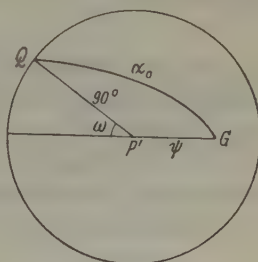


Fig. 10.

## 5. Beispiel.

Gipskristall  $C_{2h}^6$ .

Abstand Kristall — Platte:  $D = 16,4$  mm.

Divergenz  $100^\circ$ ; Kupfer-K-Strahlung. Belichtungszeit 90 min.

Die Fläche (010) ist der Photoplatte parallel. Die Aufnahme zeigt also die Symmetrie der zweizähligen Drehachse.

Für die Gittergerade in Richtung  $[104]$  (Fig. 11) erhält man folgende Koordinaten:

$l$	$x$	$l$	$x$
1. 24,15 mm	0,25 mm	3. 13,95 mm	22,30 mm
2. 21,30 mm	6,75 mm	4. 11,10 mm	35,80 mm

Daraus ergeben sich folgende  $J/n$ -Werte:

1. 1,95 Å;    2. 1,99 Å;    3. 3,42 Å;    4. 5,67 Å.

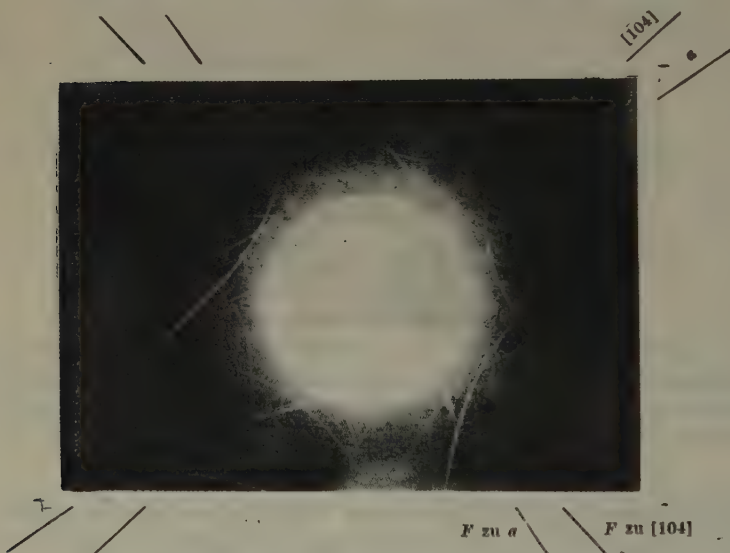


Fig. 11. Gips.

In der folgenden Tabelle sind diese Werte und ihre Vielfachen in Kolonnen angeschrieben. Die kleinsten innerhalb der Fehlergrenze übereinstimmenden Werte sind fett gedruckt.

Blendenoberfläche und Platte waren nur auf mehrere Grade parallel ausgerichtet. Die Streuung der Werte beträgt deshalb einige Prozent.

Die Ordnungen der Interferenzen sind:

1.  $n = 9$ ;    2.  $n = 9$ ;    3.  $n = 5$ ;    4.  $n = 3$ .

	1	2	3	4
1.	1,95	1,99	3,42	5,67
2.	3,90	3,98	6,84	11,34
3.	5,85	5,97	10,26	17,01
4.	7,80	7,96	13,68	22,68
5.	9,75	9,95	17,10	
6.	11,70	11,94	20,52	
7.	13,65	13,93	23,94	
8.	15,60	15,92		
9.	17,55	17,91		
10.	19,50	19,50		
11.	21,45	21,89		

Da die Genauigkeit der Bestimmung von  $J$  mit steigender Ordnung der Interferenz zunimmt, ist:

$$J = \frac{1}{2}(17,55 + 17,91) = 17,73 \text{ \AA}.$$

Die Übereinstimmung mit dem Werte von Onorato (17,60) ist befriedigend.

Für den Identitätsabstand in Richtung der  $a$ -Achse wurden die Werte  $J/n$ : 2,10 Å, 2,15 Å und 5,43 Å ermittelt. Aus den beiden ersten Werten ergibt sich  $J$  zu 10,62 Å statt 10,47 Å nach Onorato.

In der Richtung senkrecht zur Photoplatte wurde  $J/n$  bestimmt zu: 3,86 Å, 3,82 Å und 2,21 Å. Für  $J$  ergibt sich ein Mittelwert von 15,39 Å und nach der Messung von Onorato 15,15 Å.

### Zusammenfassung.

Eine Ionenröntgenröhre mit 2—3 Watt Belastung für Kristallstrukturuntersuchungen nach dem Durchstrahlverfahren wird beschrieben.

Die Röhre eignet sich besonders zur Herstellung von Weitwinkeldiagrammen.

Aus den Weitwinkeldiagrammen können Identitätsabstände ohne schwierige Justierung und ohne Kenntnis von Gittergeradenrichtungen aus kristallographischen Daten nach der Schichtlinienbeziehung berechnet werden. Es kann so die Basiszelle aus einer Aufnahme ermittelt werden.

Die Arbeit wurde ausgeführt im Institut für Experimentalphysik der Universität München. Herrn Professor Gerlach danke ich herzlich für die Anregung zu dieser Arbeit und für die Förderung bei ihrer Durchführung.

Stuttgart, 19. April 1937.

Eingegangen am 26. April 1937.



# The Problem of the Carbonate-Apatites.

## The Structure of Francolite.

By

John W. Gruner and Duncan McConnell,  
University of Minnesota, Minneapolis, Minn.

### Introduction.

The structure of fluor-apatite has been investigated by Náray-Szabó (2) and Mehmel (1 and 3) independently. Both of these authors arrived at practically the same results simultaneously. Therefore, it may be assumed that this structure is essentially correct. Hendricks, Jefferson and Mosley (7) contributed further to our knowledge by their work on other members of the apatite group. Bredig, Franck and Földner (4) x-rayed staffelite (francolite) and concluded that there was no longer any doubt concerning the existence of carbonate-apatites. The work on these minerals seems to have progressed no further since 1933. Mehmel (3, p. 231) and Hendricks, Jefferson and Mosley (7, p. 364) have indicated that the  $CO_3$ -groups in these minerals should occupy certain positions without actually testing their hypotheses.

There is great difficulty, not only in securing suitable material for analysis, but in the analytical determinations themselves. The apatite group seems to enjoy the questionable distinction of having produced fewer reliable analyses than almost any other group of minerals. The analytical difficulties, especially with regard to fluorine, are great. It is, therefore, a pleasure for the authors to acknowledge the untiring efforts of Dr. R. B. Ellestad, of the Rock Analysis Laboratory, of the University of Minnesota, in furnishing a very reliable analysis of francolite used in this investigation. Grants from the Graduate School of the University of Minnesota have made this study possible.

### Chemical Data.

The specimen used in this study was obtained from Ward's Natural Science Establishment, Rochester, N. Y., and was labelled "Apatite, var. Staffelite, Staffel, Nassau". Although the name staffelite has been in use since Stein described it in 1866 (5), it is now certain that it is the same mineral as francolite which was discovered 45 years earlier by T. H. Henry, as Schaller has pointed out<sup>1</sup>). Therefore, the name staffelite should be dropped. The mineral occurs as a pale green fibrous encrustation about 5 mm thick on a maroon-coloured altered rock. For analytical purposes this crust was broken free from the rock and any small adhering rock portions were carefully removed. The material was then crushed to pass 100 mesh and analyzed by Dr. R. B. Ellestad.

The sample used for analysis was completely soluble in either  $HCl$  or  $HNO_3$ . Separate portions were used for the determination of phosphorus, vanadium, water, carbon dioxide and fluorine. Calcium and magnesium were determined on the same sample.

---

1) Schaller, W. T., U. S. Geol. Surv., Bull. 509 (1912) 89.

The calcium was determined by precipitation as calcium oxalate from acid solution, using the ammonium oxalate-oxalic acid method of Hillebrand and Lundell.

Vanadium was precipitated from acid solution with cupferron, and ignited and weighed as  $V_2O_5$ . The ignited precipitate contained no iron.

Carbon dioxide was determined by the usual gravimetric method, in which the  $CO_2$  is liberated with  $HCl$ , purified and dried, and finally absorbed in a weighed "ascarite" U-tube.

Total water was determined by Penfield's method, using a lead oxide flux. Penfield's correction for carbon dioxide was applied in this case.

Phosphorus was determined by precipitation as phosphomolybdate, followed by a double precipitation as magnesium ammonium phosphate. The latter precipitations were carried out in a sufficient concentration of citric acid to prevent contamination by vanadium.

Fluorine was determined by the method of Willard and Winter, using Armstrong's modification. In this method the fluorine is distilled off as fluosilicic acid and this is titrated with standard thorium nitrate solution.

The chemical analysis is given in column 4, Table 1. There is little water in the mineral. Of that liberated above  $110^\circ C.$ , a portion (0.90% of total analysis) is not liberated below  $300^\circ C.$  in 24 hours. Therefore, it is treated as if it were present as  $OH$  though this cannot be proved. The other  $H_2O$  being disregarded in further calculations introduces a very slight and insignificant discrepancy in the table. Column 2 gives the molecular ratios and column 3 those of the ions. That the latter without further calculations approach very closely the actual number of ions in a unit cell, as shown below, is quite fortuitous.

### X-Ray Diffraction Data.

The mineral occurs in such a form that it lends itself only to the powder method of X-ray analysis.  $Fe$  and  $Cu$  radiation were used in this study. The cameras were of the type described by Buerger<sup>1)</sup> with a radius of 57.3 mm. The photographs of almost pure fluor-apatite and francolite agree so well with one another that only on close inspection are certain differences revealed. Table II contains the interplanar distances and intensities obtained with unfiltered  $Fe$  radiation. The indices were found by comparison with the data supplied by Náray-Szabó (2) and by independent calculations. Those belonging to  $d < 1.4 \text{ \AA}$  were

	$a_0$	$c_0$	$c/a$
francolite	$9.34 \pm .01 \text{ \AA}$	$6.88 \pm .01 \text{ \AA}$	.7366
fluor-apatite (analysed) <sup>2)</sup>	$9.36 \pm .01$	$6.88 \pm .01$	.7350
fluor-apatite, Náray-Szabó (2)	$9.37 \pm .01$	$6.88 \pm .01$	.7342
fluor-apatite, Mehmel (1)	$9.36 \pm .02$	$6.85 \pm .02$	.7318

1) Buerger, M. J., Am. Mineral. 21 (1936) 11.

2) This specimen, from Faraday Township, Hasting County, Ontario, was kindly furnished by Dr. A. S. Dadson. For analysis see: Analysis II, Contributions to Canadian Mineralogy No. 35, University of Toronto Studies, Geol. Ser. p. 59.

not calculated since the amount of work involved seemed out of proportion to the benefits to be derived. The dimensions of the unit cell of francolite as compared with fluor-apatite are (see following table).

### Structural Considerations.

Careful measurements of the specific gravity were made using a silica glass pycnometer of 10 cc capacity. Tetrahydronaphtalene was used as this liquid wets the mineral grains more readily than does water and great care was exercised to remove any possible occlusions of air from the grains. The specific gravity recalculated to 4° C. is 3.147, as compared with 3.1284 reported by Stein (5). Because this compound is very similar to fluor-apatite — the marked similarities of their diffraction patterns has been mentioned — it is possible to ascertain the theoretical density, as the unit cell should contain the molecule,  $Ca_{10}F_2(PO_4)_6$ . Inspection of Table I, column 3, shows that this condition is almost fulfilled for *Ca* (including *Mg*). Still closer agreement is obtained by dividing the ratios by .9978, as has been done in column 4. The significance of this adjustment is pointed out below. There must be 24 *O*- and 2 *F*-positions occupied, and, as there is a slight excess of *F*, this must be substituted for *O*. The *OH* will also replace *O* in the structure

Table I.

Chemical analysis and number of ions in francolite.

	1. Weight %	2. % × 10 M. W.	3. Ionic Ratios	4. Ionic Ratios .9978	5. (+) charges	6. (-) charges	7. M. W.
<i>CaO</i>	54.88	9.788	<i>Ca</i> 9.788	9.810	19.620		393.09
<i>MgO</i>	0.31	.077	<i>Mg</i> .077	.077	.154		1.87
<i>P<sub>2</sub>O<sub>5</sub></i>	37.71	2.655	<i>P</i> 5.310	5.322	26.610		165.13
<i>V<sub>2</sub>O<sub>5</sub></i>	0.24	.013	<i>V</i> .026	.026	.130		1.32
<i>CO<sub>2</sub></i>	3.36	.763	<i>C</i> .763	.765	3.060		9.18
<i>F</i>	4.11	2.163	<i>F</i> 2.163	2.168		2.168	41.19
<i>Cl</i>	none						
<i>SO<sub>3</sub></i>	none						
<i>H<sub>2</sub>O</i> +	0.90	.050	<i>OH</i> .100	.100		.100	1.70
	0.24						
<i>H<sub>2</sub>O</i> —	0.04						
Residue	none						
	101.79						
Less <i>F</i>	4.73		<i>O</i>	23.732		47.464	379.71
	100.06			42.000	49.574	49.732	993.19

Table II.  
Powder Diffraction Diagram of Francolite. Un-  
filtered *Fe* radiation.  $R = 57.3$  mm.

No.	Indices	$d$	I	No.	Indices	$d$	I
1	002	3.437	1	19	140, 410	1.764	2
2	102	3.160	.5	20	402	1.745	2
3	120, 210	3.050	3	21	004	1.721	2
4	300 $\beta$	2.972	.5	22	232, 322	1.632	1
5	121, 211	2.789	>10	23	240, 420	1.528	.5
6	300	2.694	6	24	403 or 331	1.517	.5
7	202	2.622	3	25	502	1.465	2
8	301	2.507	.5	26	150 or 304	1.452	1
9	130 $\beta$	2.476	.5	27	233, 323	1.442	1
10	122, 212	2.289	.5	28	151 or 332	1.420	2
11	130, 310	2.242	2	29		1.337	1
12	131, 311	2.131	1	30		1.306	1
13	132 $\beta$	2.067	.5	31		1.295	.5
14	123 $\beta$	2.026	.5	32		1.272	2
15	222	1.931	3	33		1.254	2
16	132, 312	1.880	1	34		1.232	2
17	123, 213	1.836	3	35		1.211	2
18	231, 321	1.795	2				

unless there is room in the *F*-positions. Therefore, subtracting 0.168 *F* and 0.100 *OH* from 24.000, we find that there is room for only 23.732 *O*. With these data the molecular weight in the unit cell is computed (Table I, column 7). The theoretical density is

$$\frac{993.19 \times 1.649}{519.77} = 3.151$$

The close agreement with the measured density is extraordinary to be sure.

So far no mention has been made of *P*-positions of which there are 6. Column 4 shows that only 5.351 *P*-ions (including *V*) are available which would ordinarily be considered suitable for these positions. There are two possibilities then.

1. About 10 percent of the *P*-positions remain unoccupied;
2. *C* is capable of occupying *P*-positions.

The first possibility may be eliminated, for it is reasonably certain that the  $PO_4$ -tetrahedra and remaining *O*-ions have a controlling influence in the structure. The *C* would still remain unaccounted for.

The second possibility requires more detailed discussion of the structure for which purpose Fig. 1 is added. It represents a slightly modified projection of the structure on the plane (0001) according to



Mehmel. The height of the ions is given in fractions of  $c$ . Vertical threefold axes pass through the  $F$ -positions and those  $Ca$ -positions which are at a height of  $\frac{1}{20}$  and  $\frac{9}{20}c$ . Planes of symmetry occur parallel to the plane of projection at  $\frac{1}{4}$  and  $\frac{3}{4}c$ . The  $P$ -ions are the centres of regular tetrahedrons of  $O$ -ions. The space group is  $C_{6h}^2$ .

In the carbonate-apatites, it has been assumed by all investigators, that  $C$  is present as  $CO_3$  arranged on the threefold axes in such a way that the  $C$ -ion occupies the  $F$ -position of fluor-apatite (3), or that it lies halfway between the two  $F$ -positions (7) which under these conditions

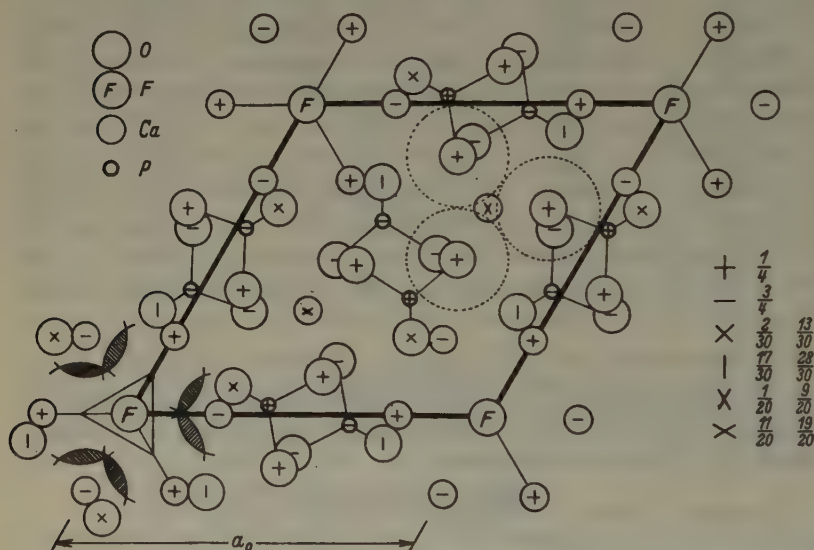


Fig. 4.

The unit cell of fluor-apatite projected on the basal plane (0001). Space group  $C_{6h}^2$  according to Mehmel. The symbols indicate heights of ions above base. The origin is a centre of symmetry.  $F$ -ions are at  $\frac{1}{4}$  and  $\frac{3}{4}c$ . Other special features are explained in the text.

would not contain  $F$ . It is obvious that a substitution of  $CO_3$  for  $F$  in a plane parallel (0001) should expand the lattice in this plane. In francolite, on the contrary, a slight shrinkage occurs. It is also expected that such a substitution should reduce the percentage of  $F$  below that found in the theoretically pure fluor-apatite. Francolite, however, contains a slightly greater amount than required for the theoretical fluor-apatite. Furthermore, such a substitution of  $CO_3$  for  $2F$  should increase the density to more than that of fluor-apatite which is close to 3.19. In francolite,

with 4.11 percent *F* present the density should necessarily rise to about 3.25, evidently not in keeping with the measurements.

Attempts were made on a structure model to place  $CO_3$  in the positions suggested. The  $CO_3$ -group was of the dimensions found in calcite and as outlined in Fig. 1 by a triangle in the lower left-hand corner. The position in which there was the least interpenetration of *Ca* and *O* is indicated. The shaded areas are the zones of interference. The *C* is in the position of *F*. A shift of the group to midway between the *F*-positions leads to even more interference between the *O*-ions. The  $CO_3$ , therefore, must be in entirely different positions if it is present as  $CO_3$ -groups at all. The other threefold axes, i. e., those on which *Ca* occurs, are the only places available. If a *C*-ion were placed inside of the three *O*'s outlined as large dotted circles (Fig. 1) and some *Ca* were removed, a logical place would have been discovered. There are two objections to this. First, if very much *C* had to be accommodated in this manner the percentage of *Ca* would decline very rapidly since two *Ca* would be taken out for every *C* substituted unless for some reason there were an excess of (—) charges available. Secondly, the  $CO_3$ -group would be larger. The distance between adjoining *O* would be close to 2.6 Å instead of 2.2 Å. It must be remembered, however, that the small size of the  $CO_3$ -group is due to the deforming effect of *C*. This could largely be compensated by the considerable contrapolarization of three *P*-ions coupled directly to the *O*-ions of the  $CO_3$ -group. Such a unique condition has never been investigated before and is of great interest. It seems also to apply in the case of another member of the group, wilkeite, which McConnell (6) has recently described.

It was suggested above that *C* might replace *P* in the tetrahedrons in which case it would be present as  $CO_4$ . Such a grouping has not been reported before and probably does not exist except in such minor amounts as suggested here. As has been shown by V. M. Goldschmidt and others, the ratio is *C*:*O* = 15.1:100, and under these conditions the tetrahedron is not a stable configuration. The careful analysis of francolite, however, leaves little doubt that about every tenth *P* is replaced by *C* in the structure and that this *C* has the coordinate number 4. A slight amount of *C*, which is not accommodated as  $CO_4$  takes the positions outlined above and results in  $CO_3$ -groups. The following statistical distribution exists:

$$\begin{aligned} 10 \text{ Ca} &= 9.840 \text{ Ca} + .077 \text{ Mg} + .113 \text{ C} \\ 6 \text{ P} &= 5.322 \text{ P} + .026 \text{ V} + .652 \text{ C} \\ 24 \text{ O} &= 23.732 \text{ O} + .100 \text{ OH} + .168 \text{ F} \\ 2 \text{ F} &= 2.000 \text{ F} \end{aligned}$$

As a further confirmation of the accuracy of the structure the positive and negative charges were computed (columns 5 and 6) from the chemical analysis and compared with the number of positions available in the unit cell. The agreement is remarkably good, and well within the limits of error for analytical determinations of this character.

### Conclusions.

The problem of the carbonate-apatites has been investigated through careful chemical and structural analyses of the mineral francolite (staffelite) from Staffel, Nassau. This mineral is especially well adapted to this study because it contains, not only 3.36 percent  $\text{CO}_2$ , but also slightly more  $F$  than the theoretical fluor-apatite. The unit cell of francolite is slightly smaller than that of fluor-apatite. Its measured density of 3.147 agrees very well with the theoretical density of 3.151, which has been calculated with the aid of the chemical analysis. As a basis for the discussion of this structure it is postulated that:

1. The structure of fluor-apatite as proposed by both Mehmel and Náráay-Szabó working independently, is essentially correct.
2. A  $\text{CO}_3$ -group as it would occur in carbonate-apatite has about the same size as in calcite, certainly not a smaller size.

Under these conditions, the assumption of other investigators, that the  $\text{CO}_3$ -group is situated on the threefold axes which pass through the  $F$ -positions becomes untenable for the following reasons:

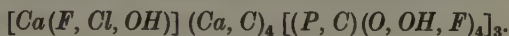
1. A slight contraction of the lattice occurs in francolite in the plane (0001).
2. All  $F$ -positions are occupied by  $F$ , and there is a slight excess of  $F$  which substitutes for  $O$ , thereby slightly lowering the possible (—) charges in the structure.
3. The density of francolite is less than that of fluor-apatite contrary to earlier expectations, indicating that no groups as heavy as  $\text{CO}_3$  have taken the place of lighter ions.

4. The  $O$ 's of the  $\text{CO}_3$ -group has a 20 percent greater diameter than have any of the spaces on the threefold axes previously suggested.

It is proposed, therefore, that some  $C$  occupies positions on the threefold axes on which the  $Ca$ -ions are normally located (Fig. 1). Corresponding amounts of  $Ca$  are removed from the positions on these axes, and the  $C$  forms  $\text{CO}_3$ -groups with the three  $O$ -ions already present. Contrapolarization by adjoining  $P$ -ions causes an expansion of the  $\text{CO}_3$  radical. The same condition has been discovered in other carbonate-apatites the investigation of which has not yet been completed.

Most of the *C* substitutes for *P* in the tetrahedral positions in francolite, to the extent of about one *C* to nine *P*. This decreases the (+) charges sufficiently to permit *OH* and *F* to replace *O*.

While this *C* substitution is probably quite limited it has far reaching implications. In the apatite group, especially, it explains a number of formerly very obscure relationships, and leads to the following formula:



### References.

1. Mehmél, Martin, Über die Struktur des Apatits I, Z. Kristallogr. **75** (1930) 323—334.
2. Náráy-Szabó, St., The structure of apatite (*CaF*)  $Ca_4(PO_4)_3$ , Z. Kristallogr. **75** (1930) 387—398.
3. Mehmél, Martin, Beziehungen zwischen Kristallstruktur und chemischer Formel des Apatits, Z. physik. Chem., Abt. B, **15** (1931) 223—241.
4. Bredig, M. A., H. H. Franck and H. Földner, Beiträge zur Kenntnis der Kalk-Phosphorsäure-Verbindungen II, Z. Elektrochem. **39** (1933) 959—969.
5. Stein, C. A., Über das Vorkommen von phosphorsaurem Kalk in der Lahn- und Dill-Gegend mit besonderer Berücksichtigung der Vorkommen bei Staffel, Amt Limburg. Neues Jb. Mineral., Geol., Paläont. **1866**, 716—717.
6. McConnell, Duncan, The substitution of sulfur and silicon for phosphorus in the apatite structure. Ready for publication.
7. Hendricks, S. B., M. E. Jefferson and V. M. Mosley, The crystal structure of some natural and synthetic apatite-like substances, Z. Kristallogr. **81** (1932) 352—369.

Received 10th May 1937.



## A Study of the Behavior of Montmorillonite upon Wetting<sup>1)</sup>.

W. F. Bradley<sup>2)</sup>, R. E. Grim<sup>3)</sup> and G. L. Clark<sup>4)</sup>.

Recently reported studies of the swelling of montmorillonite (1) (2) (3), have left open to question the actual relationship between the "pyrophyllite" foundation and the water absorbed. It would seem well agreed that gently ignited montmorillonite possesses a structure of octahedral and tetrahedral layers related as in pyrophyllite, but the positions of the water in the wet specimens have not been defined.

The present authors have previously been interested in the improved X-ray diffraction effects produced when clay specimens exhibiting preferred orientation were irradiated (4). From these studies, it appeared likely that, if water molecules have any place in the montmorillonite lattice, a study of flakes oriented with the 001 directions of the individual particles parallel should permit their detection.

For such a study a Wyoming bentonite was selected. The material has been widely recognized on the basis of optical, chemical, and X-ray diffraction data as montmorillonite, and is sold commercially as such. In the natural state it includes small amounts of quartz and of kaolinite. For the diffraction experiments to be reported here a sample of the whole clay was dispersed with  $Na_2C_2O_4$  and the fraction consisting of particles between 0.1 and  $0.05\ \mu$  effective settling diameter were recovered centrifugally. This whole procedure has been described elsewhere (5). The material so collected was electrodyalyzed to free it from electrolytes. Petrographic and X-ray examination of this material yielded no evidence of impurities. The air dried material had this composition:

$SiO_2$	54.93%	$CaO$	—	$Na_2O$	.05%
$Al_2O_3$	21.71	$MgO$	2.40%	$H_2O$	17.63
$Fe_2O_3$	4.05	$K_2O$	.19	Base exchange cap. 90 me./100 gr.	

Samples of about 0.2 gr. of this acid clay were smeared upon a short piece of 10 mm. pyrex glass tubing and permitted to dry. In each case a paper-like sheet resulted, in which the basal cleavages of the individual particles lay tangent to the tubing. The perfection of

1) Published with the permission of the Chief, Illinois State Geological Survey.

2) Asst. Chemist, Illinois State Geological Survey.

3) Petrographer, Illinois State Geological Survey.

4) Professor of Chemistry, University of Illinois.

orientation was sufficient to give interference figures under the petrographic microscope. It was found that these "papers" could be wetted and dried without seriously disturbing this perfection of orientation. By permitting a collimated beam of X-rays to pass over such a sheet, as in Fig. 1, an oscillating spectrogram was simulated. The diffraction diagrams shown in Fig. 2 were registered in a camera of 6.49 cm. radius, as calibrated against a sheet of muscovite similarly bent around 10 mm. tubing. The camera was equipped with a reservoir, and was closed, so that a given humidity could be maintained inside by selection of the proper saturated salt solution. Both  $CuK_{\alpha}$  and  $FeK_{\alpha}$  radiation were used, the filter serving to close off the collimator. Because exposure times were increased so markedly when filtering  $Fe$  radiation, the filter was kept too thin to eliminate all the  $K_{\beta}$  diffraction, and some such lines are visible in the plates.

Samples studied at humidities below 100% were permitted to stand for several days over saturated salt solutions giving rise to the selected humidities, then transferred to the camera, containing the same solution, and irradiated. Samples of higher water contents were irradiated while undergoing slow drying at 98% relative humidity. Heated samples were irradiated while standing over  $CaCl_2$ . In each case a given sample was weighed before and after exposure. Except for the highest water contents, the change in weight was usually only one or two milligrams.

The immediate feature of the entire series of diffraction diagrams was that no evidence of gradual swelling was observed. Instead, in the range studied, a series of five apparently definite and discrete hydrates were found. Near the range where any given hydrate is stable, successive orders of  $00l$  reflections appear for it alone. In other ranges two suites of  $00l$  reflections appear simultaneously, one to be identified with the hydrate above, and one with the hydrate below. These hydrates have, successively, 2, 8, 14, 20, and 26 molecules of water per unit cell, the cells having heights, respectively, of 9.6, 12.4, 15.4, 18.4, and 21.4 Å. For convenience these may be called "pyrophyllite" and the 1st, 2nd,

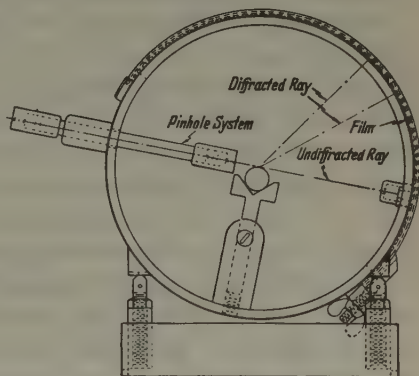


Fig. 1.

3rd and 4th hydrates, realizing, of course, that the 9.6 Å height does not agree precisely with true pyrophyllite. These data have led to the conclusion that these unit cell heights have been occasioned by the successive entrance of layers of water molecules packed hexagonally, just as are the oxygen layers associated with the rest of the structure. Attention must be called to the fact that the two "pyrophyllite" waters are present as OH groups associated with the alumina octahedra. Only the succeeding sets of 6 water molecules each are present as such.

The diffraction line at about 3.4 Å which has been referred to both by Hofmann et al, and by Nagelschmidt, (1), (2) as being little affected by moisture changes, is a prominent feature throughout the entire series of patterns. Its recurrence in the same region with about the same intensity in each case is merely the chance result of the fact that the cell height is increased by about 3 Å in each case, making it successively the 3rd, 4th, 5th, 6th, and then 7th order of the cell height to which it happens to be related. Reference to Table I will disclose how the "pyrophyllite" portions of the lattice remain at almost the same phase relationship with each other for these progressing orders in the succeeding hydrates. Careful measurements on powder diagrams against the quartz line at 3.34 Å as an internal standard have revealed the fact that it varies slightly, decreasing from about 3.2 Å to about 3.05 Å as water increases from 2 to 26 molecules per cell. The two most reliable values were  $3.11 \pm .005$  Å and  $3.08 \pm .005$  Å, corresponding respectively to " $P$ " · 6H<sub>2</sub>O and " $P$ " · 12H<sub>2</sub>O of Table I. When patterns of two adjacent hydrates are registered simultaneously, the doublet in this region is not resolved except in the case of the mixture of the "pyrophyllite" and the first hydrate, but the line becomes noticeably broader. In every case, however, the doublets of lower orders are resolved.

The authors realize that their experimental technique does not permit of differentiations between  $d_{001}$  values differing by several tenths of 1 Å unit in the range where  $d$  is greater than 10 Å. On the contrary, the unit heights of Table I have been deduced from measurements of the higher orders. Considerable significance has been placed on such differentiations by previous investigators (1), (2). We feel, however, that the easily discerned resolutions of doublets in this region, observed upon samples which lost but  $\frac{1}{2}$  of one per cent in weight while being photographed, are ample evidence of the discrete nature of the hydrates. It might be suggested that such  $d_{100}$  values in the literature as are intermediate between adjacent members of our series arose from the overlapping of two incompletely resolved lines. The authors have





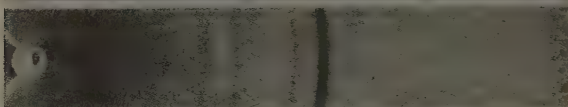
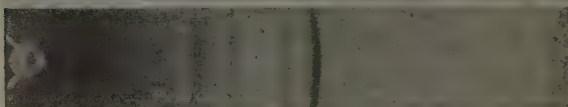
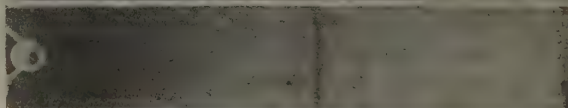
Water % of  
ignited  
material*a* 5"Pyro-  
phyllite"*b* 12, "P" and  
"P" · 6H<sub>2</sub>O*c* 20"P" · 6H<sub>2</sub>O*d* 34"P" · 6H<sub>2</sub>O  
and  
"P" · 12H<sub>2</sub>O*e* 37"P" · 12H<sub>2</sub>O*f* About 45"P" · 12H<sub>2</sub>O  
and  
"P" · 18H<sub>2</sub>O*g* » 65"P" · 24H<sub>2</sub>O*h* » 50"P" · 18H<sub>2</sub>O*i* » 45"P" · 12H<sub>2</sub>O  
and  
"P" · 18H<sub>2</sub>O*j* » 40"P" · 12H<sub>2</sub>O*k* » 30"P" · 6H<sub>2</sub>O  
and  
"P" · 12H<sub>2</sub>O

Fig. 2. *a*—*g* were registered with  $FeK_{\alpha}$  radiation, *h*—*k* were registered with  $CuK_{\alpha}$  radiation. All samples were free from exchangeable bases.

found it considerably more difficult to discern the resolution when equilibrated powders were photographed.

The sequence of atomic planes parallel to 00 $l$  for each case are represented in Table I. Calculated and visually estimated relative intensities for 00 $l$  reflections are listed in Table II. The calculated values for intensities are corrected for the glancing angle, assuming reflection from an extended face of a mosaic crystal. Actual conditions are intermediate between reflection from a face and reflection from a powder,

Table II.

Comparisons of Calculated with Visually Estimated Relative Intensities for the Various Hydrates of Montmorillonite.

Index	"Pyrophyllite"		"P"-6H <sub>2</sub> O		"P"-12H <sub>2</sub> O		"P"-18H <sub>2</sub> O		"P"-24H <sub>2</sub> O	
	obs.	calc.	obs.	calc.	obs.	calc.	obs.	calc.	obs.	calc.
	$A_2/1600$		$A_2/1600$		$A_2/1600$		$A_2/1600$		$A_2/1600$	
001	m	4	s	28	ss	67	s over	50	ss over	50
002	m	5	m	5	—	—	w	2	m	9
003	s	17	ww	1	m	6	m	7	—	2
004	ww	2	ss	27	—	—	m	4	w	7
005	w	4	ww	1	ss	47	—	1	—	1
006			w	3	w	3	ss	55	—	1
007			ww	1	w	2	m	4	ss	90
008					m	4	ww	3	m	7
009					ww	0.5	m	4		

ss = very strong, s = strong, m = medium, w = weak, ww = very weak.

with the result that listed theoretical values are relatively too high as  $\theta$  becomes large.

Fig. 2 consists of several diffraction diagrams of separate hydrates, and of mixtures, together with the approximate water per cent of ignited material as determined on the actual sample irradiated. The first hydrate is stable at about 20% relative humidity, and the second at about 95% relative humidity. The other two appear only during slow drying. Although the determined water contents are subject to errors of several per cent, it is felt that the agreements noted between observed and calculated intensities, together with the fact that the six molecule units satisfy the symmetry requirements of layer structure of this type, constitute substantial proof of the composition.

From our data it would appear that the first layer of water to enter occupies only 2.8 Å vertically, as compared to 3.0 Å for the others,

probably indicating that this layer is packed with the adjacent "pyrophyllite" layer. It will also be noted that best agreement with the intensity data was found when employing a slightly looser packing in our "pyrophyllite" layers than that actually observed in pyrophyllite.

As  $d_{100}$  increases in the more highly hydrated forms it becomes increasingly difficult to conceive what forces hold the layers together at all. In fact, since attempts to observe a higher hydrate than the " $P$ "  $\cdot 24H_2O$  were unsuccessful, it might be assumed that the layers are no longer held together but that each layer is comparatively free. When it is considered that base exchange capacities are determined under water on material at least as highly hydrated as our highest member, the inference is suggested, however, that it is this comparative freedom of the layers which permits easy access of the exchange bases, which in turn assume the role of binding the layer together as the water content decreases.

Extended work on the stability of hydrates of base saturated montmorillonite might provide evidence leading to the actual location of the bases subject to exchange. In the present study these positions were occupied by  $H^+$ .

#### References.

1. Hofmann, U., Endell, K., u. Wilm, D., Z. Kristallogr. **86** (1933) 340—48.
2. Nagelschmidt, G., Z. Kristallogr. **93** (1936) 481—88.
3. Hofmann, U., and Bilke, W., Kolloid-Z. **77** (1936) 238—51.
4. Clark, G. L., Grim, R. E., and Bradley, W. F., Z. Kristallogr. **96** (1937) 322 to 324.
5. Bray, R. H., Grim, R. E., and Kerr, P. F., Bull. Geol. Soc. Amer. **46** (1935) 1909—1926.

Received 22 May 1937.

---

## Die Struktur des Zirkoniumsilicids $ZrSi_2$ .

Von St. v. Náray-Szabó in Szeged.

Unter diesem Titel wurde von H. Seyfarth<sup>1)</sup> eine Arbeit in dieser Zeitschrift veröffentlicht, welche eine Struktur für Zirkoniumsilicid vorschlägt, die aber offenbar nicht richtig ist. Der Abstand  $Si-Zr-Si$  wäre darnach nur  $1,12 \text{ \AA}$ , obgleich die mit ziemlich guter Näherung bekannten Atomradien dafür einen Wert von mindestens über  $5 \text{ \AA}$  erwarten lassen. Im folgenden wird eine neue Struktur angegeben, die auf vernünftige Atomabstände führt und dabei mit den Intensitäten befriedigend übereinstimmt.

Die Kanten der rhombischen Zelle sind nach Seyfarth:

$$a = 3,72 \text{ \AA} \qquad b = 14,61 \text{ \AA} \qquad c = 3,67 \text{ \AA};$$

unter Annahme holodrischer Symmetrie entsprechen die gefundenen Auslöschungen der Raumgruppe  $D_{2h}^{17}-Cmcm$ . In dieser Zelle sind 4 Formelgewichte  $ZrSi_2$  enthalten.

Nun liegen in dieser Raumgruppe die Spiegelebenen (100) um  $1,86 \text{ \AA}$  und die Spiegelebenen (001) um  $1,83 \text{ \AA}$  voneinander entfernt. Wir haben keinen Grund anzunehmen, daß Zirkonsilicid ein Ionengitter ist; abgesehen davon, daß selbständige Siliciumionen nicht bekannt sind, wären die polaren Valenzen nicht zu befriedigen. Sowohl Zirkon als Silicium werden also in ungeladenem Zustand vorliegen. Da die Atomradien für  $Zr$   $1,55 \text{ \AA}$  und für  $Si$   $1,17 \text{ \AA}$  ausmachen, müssen beide Atomarten auf den Flächen (100) liegen, sonst würden sie von den Spiegelflächen (100) unsymmetrisch geschnitten werden. Dasselbe gilt aber zugleich für die Spiegelflächen (001). Nur die vierzähligen Lagen an den diagonalen Drehachsen kommen also in Betracht, da diese zugleich die Schnittlinien der Flächen (100) und (001) bilden. Wir haben also  $4Zr$  in  $0, y, \frac{1}{4}; 0, \bar{y}, \frac{3}{4}; \frac{1}{2}, \frac{1}{2} + y, \frac{1}{4}; \frac{1}{2}, \frac{1}{2} - y, \frac{3}{4}$  und  $4Si_I$  bzw.  $4Si_{II}$  in ähnlichen Lagen mit  $y'$  bzw.  $y''$ .

Die Aufgabe besteht in der Bestimmung der drei Parameter  $y$ ,  $y'$  und  $y''$ . Nun kann man sogleich folgendes bemerken: Die Strukturamplitude vereinfacht sich für die angegebene vierzählige Punktlage zu  $S = 4 \cos 2\pi(ky - \frac{1}{4}) \cos 2\pi l/2$ , da alle  $z = \frac{1}{4}$  sind; es müssen also die Reflexionen  $h00$ ,  $00l$  und  $h0l$  (wobei  $h$  und  $l$  stets durch 2 teilbar sind) alle normale Reflexionen mit maximalem Strukturfaktor sein. Dagegen schätzt Seyfarth die Intensität der Reflexion 400 nur als »schwach« und sucht durch seine Struktur diese Intensität befriedigend zu erklären. Die Re-

1) Z. Kristallogr. 67 (1928) 294.



produktion des Filmes, auf welchem diese Reflexion vorkommt, lässt aber erkennen, daß die beiden Reflexionen 004 und 400 sich voneinander nicht trennen lassen, da ihr berechneter Abstand am Originalfilm kaum 0,4 mm beträgt, die Breite des Fleckes dagegen etwa 2 mm ausmacht. In diesem Fleck sind also die beiden Reflexionen vereinigt und die Intensitäten addieren sich. Die am inneren Rand dieses Fleckes angegebene »Reflexion« ist nicht reell. Damit werden aber auch die von Seyfarth für Silicium angegebenen Parameter hinfällig, unabhängig von der oben diskutierten Unmöglichkeit anderer Atomlagen als auf diagonalen Achsen ( $0, y, \frac{1}{2}$ ).

Damit die Abstände der Zirkonatome voneinander nicht zu sehr abweichen, wird man ihren Parameter etwa 0,103—0,108 setzen. Eine gute Übereinstimmung mit den gefundenen Intensitäten erhält man mit dem Wert 0,106. Seyfarth hat die Zirkonatome ebenfalls nahe diesem Wert gesetzt und da ihr Streuvermögen überwiegt, ist es verständlich, daß die berechneten Intensitäten von den gefundenen nicht mehr abweichen, als er angibt. Die Intensittsberechnungen Seyfarths sind aber nicht brauchbar, da er einerseits den Faktor  $(1 + \cos^2 2\theta)/\sin 2\theta$  vernachlässigt, sodann aber vor allem deshalb, weil er das Streuvermögen unabhängig vom Glanzwinkel einfach zu 14 für Silicium und 40 für Zirkon angenommen hat. Seine Intensitäten werden bei höheren Glanzwinkeln zu hoch berechnet, da z. B. bei  $\sin \theta/\lambda = 0,6$  das Streuvermögen für Si 5,0 und für Zr 17,4 ausmacht, gegen 11,3 bzw. 36,3 bei  $\sin \theta/\lambda = 0,1$ . Die gefundenen Intensitäten scheinen bei höheren Glanzwinkeln ebenfalls überschätzt zu sein.

Wird die Lage der Zirkonatome festgesetzt, so bleiben für die Siliciumatome nur wenige Möglichkeiten übrig. Man wird auf Grund der bekannten Atomradien zu den Parametern  $y' = 0,75$  für  $Si_I$  und  $y' = 0,355$  für  $Si_{II}$  geführt.

Mit diesen Parametern wurden die Intensitäten der Reflexionen des Zirkonsilicids berechnet und mit den Schätzungen Seyfarths verglichen (Tabelle I.). Als  $f_0$ -Werte habe ich die Thomas-Fermischen Werte nach den Internationalen Tabellen benützt. In der Tabelle I bedeutet  $\theta$  den Ausdruck  $(1 + \cos^2 2\theta)/\sin 2\theta$ .

Wie man sieht, ist die Übereinstimmung bei den etwa 100 Reflexionen mit wenigen Ausnahmen befriedigend. Solche Ausnahmen snd (außer der schon erwähnten Reflexion 400) z. B. 0143, deren berechnete Intensität zu etwa 0, die gefundene dagegen »mittel« ausfllt, 151 und 153, deren berechnete Intensitäten 17,0 bzw. 4,5 sind, die aber nicht gefunden wurden. Vermutlich handelt es sich aber um experimentelle Fehler; das

Tabelle I. Berechnete und geschätzte Intensitäten des  $ZrSi_2$   
( $CuK_\alpha$ -Strahl.)

Indices	$\sin \theta$	$\theta$	$F_{\text{ber.}}$	$F^2 \cdot 10^{-3}$	Int. <sub>gesch.</sub>	Bemerkung
002	.419	1.88	— 182	62.2	st	
004	838	1.29	122	19.2	st	
020	105	9.3	— 20	3.7	—	nahe am Durchstoßpunkt
040	210	4.5	— 118	62.6	st	
060	316	2.8	— 92	23.6	m-st	
080	421	1.85	113	23.5	s-m	
0100	526	1.3	21	0.6	st	fällt zusammen mit 062
0120	631	1.1	14	0.2	ss	
0140	736	1.0	— 81	6.5	st	
0160	842	1.28	— 12	0.2	s	
0180	947	2.7	25	1.7	m	
200	413	1.9	182	63.0	s st	fällt zusammen mit 002
400	827	1.3	122	19.4	s ?	« « « 004s. Text
110	213	4.5	82	30.2	st	
130	260	3.4	— 16	1.0	s	
150	334	2.5	— 110	30.3	s st	
170	421	1.8	— 38	2.6	0	
190	516	1.4	102	14.6	st	
1,11,0	614	1.1	68	5.1	m	
1,13,0	714	1.0	17	0.3	s	
1,15,0	815	1.2	— 84	8.5	st	fällt zusammen mit 193
1,17,0	918	2.0	42	3.5	s st	« « 1,15,2
220	426	1.8	— 15	0.4	0	
240	464	1.6	— 84	11.2	m-st	« « « 042
260	520	1.3	— 72	8.8	s st	« « « 062
310	622	1.1	52	2.9	0	
330	640	1.0	— 10	0.1	0	
350	674	1.0	— 79	6.2	s	
370	713	1.0	— 26	0.7	0	
420	834	1.3	— 11	0.2	0	
440	851	1.4	— 63	5.6	0 ?	fällt zusammen mit 044
460	885	1.6	— 55	4.8	s-m	
202	590	1.1	— 148	24.0	s-m	
204	934	2.4	110	29.0	st	
402	926	2.4	— 110	29.0	m ?	fällt zusammen mit 204
021	234	3.9	— 167	104.2	s st	
022	432	1.8	— 16	0.5	s	
023	637	1.0	57	3.2	m-st	

Tabelle I. (Fortsetzung).

Indices	$\sin \theta$	$\theta$	$F_{\text{ber.}}$	$F^2 \cdot 10^{-3}$	Int.gesch.	Bemerkung		
024	834	1.3	-12	0.2	0			
041	297	3.0	-75	16.9	m			
042	469	1.6	84	11.2	m-st	(Film II)		
043	662	1.0	53	2.8	s st	fällt zusammen mit 0121		
044	864	1.4	-85	10.1	s-m	«	«	« 440
061	379	2.1	60	7.6	st			
062	524	1.3	74	7.2	st	fällt zusammen mit 260		
063	703	1.0	-43	1.8	m-st			
064	895	1.7	-54	5.0	s st			
081	470	1.6	108	18.6	st	fällt zusammen mit 042 Film I		
082	593	1.1	-97	10.2	s			
083	756	1.1	-85	8.0	m	«	«	« 0122
084	937	2.4	71	12.0	s			
0101	566	1.1	25	0.7	s			
0102	672	1.0	-26	0.7	m-st			
0121	665	1.0	-114	13.0	s st	«	«	« 043
0122	757	1.1	37	1.5	m	«	«	« 083
0123	890	1.7	92	14.4	st			
0141	765	1.1	-4	0.02	s-m			
0142	847	1.35	-75	7.6	s st			
0143	968	3.8	4	0.07	m			
0161	867	1.5	84	10.6	m-st			
0162	940	2.5	11	0.3	s			
0181	969	3.8	55	11.5	s st			
111	300	2.9	-62	11.2	m			
112	470	1.6	-61	6.3	m-st	«	«	« 171
113	664	1.0	47	2.2	m-st	«	«	« 192
114	864	1.5	38	2.2	m			
131	334	2.55	-159	64.5	s st	«	«	« 150
132	493	1.5	12	0.2	s			
133	680	1.0	114	13.0	st	«	«	« 331
134	878	1.55	-10	0.2	m-st	«	«	« 1,11,3
151	394	2.05	91	17.0	0?			
152	536	1.15	90	9.3	m-st			
153	710	1.0	-67	4.5	0?			
154	902	1.8	-68	8.3	st			
171	471	1.6	68	7.4	m-st	«	«	« 112
173	757	1.0	-52	2.7	m			
191	557	1.2	28	0.9	s-m			
192	665	1.0	-90	8.1	m-st	«	«	« 113
193	813	1.2	-23	0.6	st	«	«	« 1,15,0
1,11,1	650	1.05	-86	7.8	m			
1,11,3	880	1.6	72	8.3	m-st	«	«	« 134
1,13,1	744	1.0	-68	4.6	m			

Tabelle I. (Fortsetzung).

Indices	$\sin \theta$	$\theta$	$F_{\text{ber.}}$	$F^2 \cdot 10^{-3}$	Int.gesch.	Bemerkung
1,13,3	952	2.9	37	4.0	m-st	
1,15,1	842	1.3	-2	0	s s	
1,15,2	917	2.0	68	9.3	s st	fällt zusammen mit 1,17,0
1,17,1	941	2.5	81	16.4	s st	
221	475	1.6	-68	7.4	m	
222	597	1.1	15	0.2	0	
223	758	1.0	54	2.9	m	
224	937	2.5	-9	0.2	0	
331	673	1.0	-115	13.1	st	« « « 133
332	764	1.0	10	0.1	0	
333	896	1.7	94	12.4	st	
241	510	1.4	-60	5.0	s s	
242	625	1.1	75	6.2	s	
261	560	1.2	48	2.8	m	
262	668	1.0	64	4.1	m	
263	815	1.2	40	1.9	s-m	

wird einerseits durch die gute Übereinstimmung von über 90 Reflexionen mit teilweise sehr hohen Indices, andererseits durch die plausible geometrische Anordnung der gefundenen Struktur sehr wahrscheinlich gemacht.

Wie aus Fig. 1 zu ersehen ist, bildet Zirkonsilicid ein ausgesprochenes Schichtengitter. Es muß eine vollkommene Spaltung nach (010) vor-

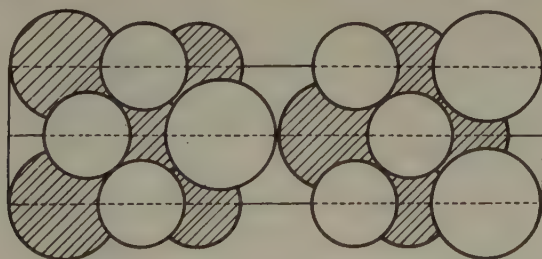


Fig. 1. Das Gitter des Zirkonsilicids  $ZrSi_2$ . Große Kreise: Zirkonatome, kleine Kreise: Siliciumatome. Die leeren Kreise liegen in der Zeichenebene, die schraffierten 1,835 Å darunter und darüber.

liegen. In der sehr spärlichen Literatur kann man keine diesbezügliche Daten finden, Seyfarth bemerkt aber, daß diese Flächen an allen Kristallen besonders gut und stark spiegelnd ausgebildet sind, was in Einklang mit der Spaltbarkeit steht.

In der Struktur hat jedes Zirkonatome die folgende Nachbarschaft: Ein Zirkonatome im Abstände von 3,60 Å und zwei Zirkonatome im Abstände



von  $3,72 \text{ \AA}$ ; weiter vier Siliciumatome im Abstände von  $2,66 \text{ \AA}$ , zwei Siliciumatome im Abstände von  $2,79 \text{ \AA}$  und zwei Siliciumatome im Abstände von  $2,83 \text{ \AA}$  (die aus den gebräuchlichen Atomradien berechneten Abstände zwischen Zirkon-Zirkon betragen  $3,10 \text{ \AA}$  und zwischen Silicium-Zirkon  $2,72 \text{ \AA}$ ). Jedes Siliciumatom wird von vier Zirkonatomen in den oben angegebenen Abständen umgeben, weiter hat es zwei Siliciumnachbarn im Abstände von  $2,38 \text{ \AA}$ , zwei weitere im Abstände von  $2,40 \text{ \AA}$  endlich vier im Abstände von  $2,66 \text{ \AA}$ .

#### Zusammenfassung.

Für Zirkonsilicid wurde die folgende neue Struktur (neuer Typ) gefunden: Die Elementarzelle hat die Kanten  $a = 3,72 \text{ \AA}$ ,  $b = 14,61 \text{ \AA}$ ,  $c = 3,67 \text{ \AA}$ ; Raumgruppe  $D_{2h}^{17}-Cmcm$ , 4 Moleküle in der Zelle. Alle Atome liegen auf den diagonalen Achsen in den Lagen  $0, y, \frac{1}{2}$  usw. Der Parameter der Zirkonatome beträgt  $y = 0,106$ , jener der Siliciumatome I:  $y' = 0,750$  und der Siliciumatome II:  $y'' = 0,355$ . Zirkonsilicid bildet ein Schichtengitter aus ungeladenen Atomen.

Szeged, Institut für theoretische Physik der Universität.

Eingegangen: 29. Mai 1937.

---

# On the Crystallography of Brushite.

By P. Terpstra, Groningen.

Professor N. Schoorl kindly entrusted me with good crystals of  $\text{CaHPO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  which he had obtained by a diffusion method. The larger of these clear crystals are plates with an area up to  $2\text{ cm}^2$  and a thickness up to  $0,3\text{ mm}$ . By goniometrical investigation faces of the following forms have been recognized:  $\{010\}$ ,  $\{341\}$ ,  $\{321\}$ ,  $\{301\}$ ,  $\{310\}$ ,  $\{110\}$ ,  $\{011\}$ . Faces of the forms  $\{010\}$  and  $\{341\}$  gave good reflexes and the mean for the angle  $(010)-(341)$  was  $55^\circ 56'$ .

The specific gravity was found to be  $2,326$ .

Using monochromatic X-rays ( $\lambda = 1,538\text{ \AA}$ ) three oscillation photographs were obtained from a crystal flake, which showed the faces  $(0\bar{1}0)$ ,  $(3\bar{4}1)$  and  $(3\bar{2}1)$ . The crystal turned resp. about the edges  $(0\bar{1}0)-(301)$ ,  $(0\bar{1}0)-(3\bar{4}1)$  and the normal to  $(0\bar{1}0)$ . By measuring the distances between the layer lines the lengths of the primitive translations along those direc-

tions were found to be resp.  $5,8\text{ \AA}$ ,  $6,4\text{ \AA}$  and  $15,4\text{ \AA}$ . The unit cell determined by these primitive translations contains four molecules  $\text{CaHPO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ ,



Fig. 1. brushite on  $(0\bar{1}0)$ .

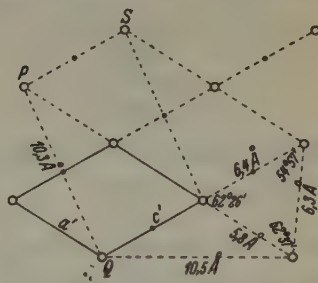


Fig. 2. brushite  $(0\bar{1}0)$ .

for  $5,8 \cdot 6,4 \cdot 15,4 \cdot \sin 62^\circ 26' \cdot 2,326 \cdot 6,05/10 \cdot 172,15 = 4,05$ . In fig. 1 a single parallelogram has been sketched of identical points lying in the plane  $(010)$  of the lattice, while fig. 2 represents in the same way a greater number of those points. In this fig. the magnitudes of some translations and angles have been entered in order to show the pseudo-hexagonal character of the plane  $(010)$ . It is remarkable that E. von Fedorow in his "Das Krystallreich" already indicated this

pseudo-hexagonal character, for his "Komplexsymbol" for brushite is  $6;0\ 71.2$ . This means that Fedorow takes  $[010]$  as the vertical hexagonal axis of his four axial hexagonal notation, while he chooses the horizontal axes along those translations which now have been shown to be resp.  $5.8\text{ \AA}$ ,  $6.3\text{ \AA}$  and  $6.4\text{ \AA}$ .

Proceeding now to the problem of indexing the spots on the oscillation photograph, obtained by the crystal turning about  $[010]$ , the axes were chosen in the following manner: the  $a'$ -axis is parallel to the translation  $5.8\text{ \AA}$ ; the  $c'$ -axis is parallel to the translation  $6.4\text{ \AA}$  and the  $b'$ -axis is parallel to the normal to  $(010)$ . (cf. fig. 2). The following reflexes were found:  $120, 220, 320, 322, \bar{3}22, \bar{4}24, 140, 240, 340, 342, \bar{2}42, \bar{3}42, \bar{3}44, 262, \bar{2}62, \bar{3}64, \bar{4}64, 241, \bar{2}41, \bar{4}13, 231, \bar{2}31, \bar{3}33, 251, 351, 253, \bar{1}51, \bar{3}55$ . Of all these reflexes the sum of the last two indices is even; evidently the unit cell is centered in the faces which are parallel to the  $b'$ -axis and the  $c'$ -axis. In fig. 2 the centering points are indicated by small circles; these indicate therefore identical points that are situated at a distance of  $7.7\text{ \AA}$  above the plane  $(010)$ . In

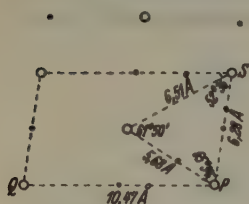


Fig. 3. gypsum (010).

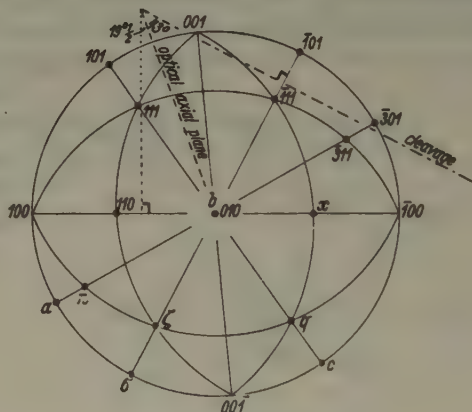


Fig. 4. brushite.

fig. 3 the situation of identical points of gypsum is indicated in the same manner<sup>1</sup>). On comparing the figures 2 and 3 it is at once clear that the parallelogram  $PQS$  of brushite agrees with the common unit parallelogram  $PQS$  of gypsum. Herewith we have found the axial orientation and description of brushite that gives the best accordance between the isomorphic crystals brushite and gypsum<sup>2</sup>). Fig. 4 gives a stereographic projection of this new orientation of brushite, which can be derived from the usual orientation by the following transforma-

1) cf. Onorato, E., Z. Kristallogr. 71 (1929) 277; Wooster, W. A., Z. Kristallogr. 94 (1936) 375.

2) cf. Halla, F., Z. Kristallogr. 80 (1931) 349.

tions:  $k' = -3h - 3l$ ,  $k' = 3k$  and  $l' = h - 3l$ . The new description of brushite is now:

$$a:b:c = 0,6817:1:0,4156; \beta = 84^\circ 53'1).$$

Observed forms:  $b = \{010\}$ ,  $\zeta = \{\bar{1}11\}$ ,  $\sigma = \{\bar{1}01\}$ ,  $x = \{110\}$ ,  $n = \{\bar{3}11\}$ ,  $a = \{\bar{3}01\}$ ,  $q = \{111\}$ ,  $c = \{101\}$ .

Calculated angles:  $(001)-(100) = 84^\circ 53'$ ;  $(001)-(101) = 29^\circ 56'$ ;  
 $(100)-(110) = 34^\circ 41'$ ;  $(010)-(011) = 67^\circ 41'$ ;

$$b:n = (010)-(\bar{3}11) = 78^\circ 20' \quad x:b = (110)-(010) = 55^\circ 49'$$

$$c:n = (101)-(\bar{3}11) = 84^\circ 45' \quad b:\zeta = (010)-(\bar{1}11) = 69^\circ 47'$$

$$c:\sigma = (101)-(\bar{1}01) = 117^\circ 23' \quad n:\zeta = (\bar{3}11)-(\bar{1}11) = 33^\circ 26'$$

$$q:b = (111)-(010) = 71^\circ 43' \quad x:\zeta = (110)-(\bar{1}11) = 99^\circ 30'$$

(the letters are the same as in Hintze's description: C. Hintze, Handb. d. Min. I, 4, 2 page 786).

It is worth remarking that the imperfect cleavage of brushite in this new description is orientated parallel to the "fibrous" cleavage of gypsum; both cleavages being parallel to the shortest translation in the plane (010).

In the following table the sizes and shapes of the unit cells of the fundamental lattices of gypsum, brushite and pharmakolith<sup>2)</sup> are compared:

	<i>a</i>	<i>b</i>	<i>c</i>	$\beta$
gypsum	10,47	15,15	6,28	81° 2'
brushite	10,3	15,4	6,4	84° 53'
pharmakolith	10,97	15,40	6,29	83° 24'

The shortest translations in the plane (010) have been compared in the next table:

	<i>P</i> [001]	<i>P</i> [101]	<i>P</i> [10 $\bar{1}$ ]
gypsum	6,28	5,68	6,51
brushite	6,4	5,8	6,3
pharmakolith	6,29	6,0	6,64

On studying this table one might think that with brushite the numbers 6,3 and 6,4 ought to be interchanged. Indeed this would give an axial ratio that agrees still better with that of gypsum, viz.  $a:b:c = 0,6839:1:0,4149$ ,  $\beta = 84^\circ 45'$ . This orientation, however, has to be

1) gypsum,  $a:b:c = 0,6895:1:0,4132$ ,  $\beta = 81^\circ 2'$ ; brushite (old orientation),  $a:b:c = 0,6221:1:0,3415$ ,  $\beta = 84^\circ 45'$ .

2) Goßner, B., Fortschr. d. Min. Krist. u. Petr. 21 (1937) 34.



discarded on the strength of the results of the indexing of the oscillation photograph about [010], which have been mentioned above. It is not obvious from Gossner's article why with pharimakolith the orientation that can be derived from the above table by interchanging the numbers 6,29 and 6,64 has to be discarded.

The oscillation photograph about [010] shows a striking distribution of intensities: the heavy spots lie exclusively upon the layer lines of even order. Comparison with table I of Onorato shows that with gypsum also the strong reflexes are exclusively among those which have their second index even. In order to check the indices, which were found above for the spots upon this photograph, these indices were transformed in accordance with the new description. The transformation formula are

$$\begin{aligned} k' &= -2h-l; \\ k' &= -k; \\ l' &= l. \end{aligned}$$

Thus the new indices  $\bar{2}20$ ,  $\bar{4}20$ , etc. are found. All these new indices occur in table I of Onorato with similar mutual proportions of intensities. Like Halla we find thus a striking analogy between the Röntgenograms of brushite and those of gypsum. From this it follows that the groups  $PO_3OH$  of brushite occupy the same places as the groups  $SO_4$  do in the structure of gypsum, and that the  $P$  ions therefor must lie on dyad axes. The next step is to suppose that the  $O$  ions, lying around a  $P$  ion, are placed in the corners  $A B C D$  (see fig. 5) of a slightly deformed tetrahedron, of which either the edge  $CD$  or  $AB$  is the shorter. This tetrahedron can be derived from a cubic tetrahedron, bearing  $O$  ions in its corners, by placing a proton in the middle of the edge  $CD$ . The composition



Fig. 5.

of the group thus becomes  $PO_4H$  and the forces exerted on the neighbouring  $O$  ions by the positive particle deform the tetrahedron without destroying the diagonal symmetry axis.

Besides the arrangement of  $H$ -particles just mentioned, there is also the possibility that they are not distributed in identical manner around all  $PO_4$ -groups, but statistically. In this case there appears to be a possibility of deciding between these two structures. This possibility arises if with the first mentioned structure all  $PO_4H$ -groups have their shorter edge  $cd$  (cf. fig. 5) on the same side. The dyad axes must then obtain a polary character and the crystal must be piezoelectric. Investigation by the method of Giebe and Scheibe showed that brushite

is actually distinctly piezo-electric<sup>1)</sup>. This result supports the opinion that the *H*-particles are not arranged statistically around the  $PO_4$ -groups, for in that case the crystal could not show piezoelectricity. The *H*-particles are evidently situated on the dyad axes between two *O* ions in the manner described above.

The phenomenon discovered also proves that the isomorphic substances gypsum and brushite do not belong to the same crystal class and that while the space group of gypsum is  $C_{2h}^6$ , brushite probably belongs to  $C_2^3$ .

The data on the optical orientation of brushite mentioned in Hintze's Handb. d. Min. (l. c.) partly contradict one another. The optical orientation of the crystals which have been described here, is exactly the same as that which has been described by C. Klein (cf. fig. 4<sup>2)</sup>). With the immersion method the indices of refraction were found to be  $\alpha = 1,539$  and  $\beta = 1,545$ .

Exactly the same refraction and optical orientation were found on examining very small crystals which were procured by Dr. P. Karsten and which grow in sirupus lactophosphatis calcici if this is prepared after the instructions of the Codex Medicamentorum Nederlandicus (1936, page 449). By a microchemical method Dr. Karsten detected *Ca* and  $PO_4$  in these crystals. Connecting his results with those about the indices of refraction and the optical orientation we may conclude that the chemical composition of these small crystals is also  $CaHPO_4 \cdot 2H_2O$ .

---

1) It goes without saying that some twinned crystals do not show the piezoelectric property.

2) Prof. K. Chudoba informed me by letter that with the small crystals, which he described a mistake is conceivable: »Eine Erklärung der Unterschiede wäre vielleicht dadurch gegeben, daß meine Kristalle nicht (100) hatten, sondern wie bei Klein (011)«.

Crystallographic Institute. Groningen.

Received 27 May 1937.

---

## Kürzere Originalmitteilungen und Notizen.

### Raumgitterzahlen.

Von F. Haag, Stuttgart-Degerloch.

Sind  $h$ ,  $k$  und  $l$  die ganzzahligen Koordinaten eines Eckpunktes im kubischen Gitter, ist  $r$  die Verbindungsstrecke dieses Punktes mit dem Nullpunkt, also

$$r^2 = h^2 + k^2 + l^2, \quad (1)$$

so ist  $r^2$  nach R. Reinicke<sup>1)</sup> eine „Raumgitterzahl“, die sich als Summe dreier Quadrate darstellen läßt. Diese Zahlen sind von ihm bis  $r^2 = 500$  aufgestellt worden. Zwischen ihnen liegen die Nichtgitterzahlen:

$$x = m^2 (7 + 8n), \quad (2)$$

wo  $m$  und  $n$  ganze positive Zahlen sind,  $m \geq 1$ ,  $n \geq 0$ .

Nun ist

$$\begin{aligned} x - m^2 &= m^2 (6 + 8n) \\ &= h^2 + k^2 + l^2, \end{aligned} \quad (3)$$

eine Raumgitterzahl. Somit

$$x = h^2 + k^2 + l^2 + m^2.$$

Da nun  $m$  und  $n$  für jede Nichtgitterzahl aus Gleichung (2) zu bestimmen sind, so ist für die Zahlen 1–500 bewiesen, daß sie sich in 4 Quadrate zerlegen lassen, angefangen mit  $1 = 1^2 + 0^2 + 0^2 + 0^2$ .

Beispiel:

$$375 = m^2 (7 + 8n), \quad m^2 = 25 \text{ als Faktor von } 375,$$

$$\frac{375}{5^2} = 15 = 7 + 8n; \quad (n = 1),$$

$$375 - 25 = 350 = 15^2 + 10^2 + 5^2.$$

Somit

$$375 = 15^2 + 10^2 + 5^2 + 5^2.$$

---

1) Über hochsymmetrische Tetraederanordnungen auf Kugeloberflächen als mögliche raumgeometrische Grundlage für hochmolekulare organische Komplexe. Deutsche Mathematik, Jahrg. 1, Heft 5. Leipzig 1936. Hier gibt R. Reinicke eine Formel für Nichtgitterzahlen:  $4^a(7 + 8n)$ . F. Haag hat in der Beilage zum Programm der Wilhelms-Realschule Stuttgart (1907) vermutet, daß  $m^2$  für  $4^a$  zu setzen ist, hat aber die Raumgitterzahlen nur bis  $r^2 = 100$  aufgestellt.

Eingegangen 12. April 1937.

## Die Raumgruppe des Bariumchlorid-Dihydrats $BaCl_2 \cdot 2H_2O$ .

Von St. v. Náray-Szabó und K. Sasvári, Szeged.

Bariumchlorid-Dihydrat kristallisiert in monoklinen Tafeln nach (010) mit dem kristallographischen Achsenverhältnis

$$a:b:c = 0,6177:1:0,6549; \quad \beta = 91^\circ 5' \text{ (Wyruboff}^1)$$

Gute Kristalle eines Merckschen Präparates »zur Analyse« wurden röntgenographisch mit Kupferstrahlung untersucht. Aus Schwenkaufnahmen um  $30^\circ$  um die Achsen (welche praktisch mit den Endflächennormalen zusammenfallen) ergaben sich die Kantenlängen der Elementarzelle zu

$$a = 6,69 \text{ \AA}, \quad b = 10,86 \text{ \AA}, \quad c = 7,15 \text{ \AA},$$

also ein Achsenverhältnis

$$a:b:c = 0,6160:1:0,6585,$$

welches mit dem kristallographischen Wert befriedigend übereinstimmt. Als Achsenwinkel wurde der kristallographische Wert angenommen; es konnten damit alle Reflexionen indiziert werden. Die Zelle enthält 4 Formelgewichte; die röntgenographische Dichte beträgt 3,106 gegenüber der pyknometrischen 3,096.

Die Indizierung der Schwenkaufnahmen geschah nach der Bernalschen graphischen Methode. Zur bequemen Durchführung derselben eignet sich ausgezeichnet ein auf ein durchsichtiges Celluloidblatt übertragenes Koordinatennetz, das man auf die Filme auflegen kann, wobei dieses im Gebrauch gar nicht beschädigt wird (im Gegensatz zu den auf Papier gedruckten Netzen). Der effektive Durchmesser der Filmkamera betrug genau 100 mm.†

Wie aus den gefundenen Reflexionen in Tabelle I zu ersehen ist, fehlen alle Reflexionen der Reihe  $(0k0)$  mit  $k = \text{ungerade}$  und alle Reflexionen der Reihe  $(h0l)$  mit  $(h+l) = \text{ungerade}$ . Diese Auslöschungen weisen auf die Raumgruppe  $C_{2h}^5$  in der Aufstellung  $P 2_1/n$ , also mit einer Gleitspiegelebene mit der Translation  $\frac{1}{2}(a+c)$ . Die Raumgruppe gibt wenig Anhaltspunkte für die zu erwartende Struktur.

Tabelle I.  
Die Reflexionen des  $BaCl_2 \cdot 2H_2O$ .

Indices	$\sin \vartheta$	Intensität	Indices	$\sin \vartheta$	Intensität
200	230	10	002	216	8
400	460	0.5	004	432	6
600	690	0.5	006	648	4

1) Siehe Groth, P., Chemische Kristallographie.



Tabelle I (Fortsetzung).  
Die Reflexionen des  $BaCl_2 \cdot H_2O$ .

Indices	$\sin \theta$	Intensität	Indices	$\sin \theta$	Intensität
020	142	12	410	465	6
040	284	0.5	062	476	1.5
060	425	8	053	480	1.5
080	567	0.5	034	480	4
0,10,0	709	3	420	481	4.5
0,12,0	851	2	430	506	2.5
			071	506	6
101	159	8	170	509	12
202	314	10	044	516	3
103	345	10	081	576	6
301	364	4	180	578	1
402	511	6	035	578	1
105	550	7	520	592	6
501	586	4	073	592	3
503	665	0.5	045	608	2.5
206	690	4	530	613	0.5
602	726	2	540	641	1
107	765	4	091	647	4.5
			190	649	5
041	129	0	016	650	6
110	135	1	083	652	2
021	178	2	026	661	4
120	183	1	065	685	2
012	226	10	610	694	8
031	238	4	046	705	1.5
210	241	7	084	711	4
130	242	5	1,10,0	712	3
022	258	0	0,10,1	717	5
220	270	9	056	736	1
032	303	5	0,10,2	740	3
041	303	8	1,11,0	780	1
140	306	8	650	782	1
013	330	2	085	782	3.5
310	352	0.5	0,11,1	787	3
023	353	0.5	0,11,2	809	2
051	370	4.5	076	816	1.5
150	372	8	095	835	1
033	387	1	4,10,0	845	3
052	415	1	0,10,5	890	4
014	436	1.5	111	174	2
160	440	2	211	265	3
061	440	6	131	266	10
024	454	5	122	284	4

Tabelle I (Fortsetzung).

Indices	$\sin \theta$	Intensität	Indices	$\sin \theta$	Intensität
221	292	4	114	454	3
113	350	4	144	530	7
311	370	4	125	571	5
321	390	7			

Aus den Intensitäten der Reihen  $0k0$  und  $hk0$  folgt mit großer Wahrscheinlichkeit, daß  $y$  für  $Ba$  0,16—0,17 sein muß. Die übrigen Parameter und somit die Struktur konnten jedoch nicht bestimmt werden.

Die Arbeit wurde mit Hilfe der Széchenyi Wissenschaftlichen Gesellschaft und des Rockefeller Fonds ausgeführt.

Szeged, Institut für theoretische Physik der Universität.

Eingegangen den 29. Mai 1937.

## A propos de l'attapulgitite.

Par Jacques de Lapparent, Strasbourg.

Dans un article récemment paru<sup>1)</sup> M. P. F. Kerr, étudiant les argiles d'Attapulgis (Géorgie, U.S.A.), combat l'assimilation que j'ai faite du principal constituant de celles-ci à l'attapulgitite, silicate alumineux et magnésien que j'ai décrit en diverses notes et mémoires, et présente une argumentation qui tend à faire de ces argiles des montmorillonites.

Discutant le radiogramme Debye que j'ai donné, d'après les mesures de R. Hocart, de l'attapulgitite d'Attapulgis, M. P. F. Kerr omet de mentionner la ligne importante à 10 Å, caractéristique tant de la terre d'Attapulgis que des terres, du même type, de Mormoiron (Vaucluse, en France) qui ont une composition chimique semblable à celle des terres pures d'Attapulgis. Cette ligne, conjointement à la ligne 3,25—3,30 Å, présente dans tous les radiogrammes d'attapulgitites, classe ces substances comme phyllites à 10 Å du type structural mica. La ligne à 3,25—3,30 Å n'est nullement, en l'occurrence, attribuable au quartz présent dans l'argile en question. L'échantillon essayé d'Attapulgis contenait environ 2 pour cent de quartz. C'est une masse tout à fait insuffisante pour qu'elle se traduise dans le radiogramme des rayons X. D'ailleurs, le quartz, présent en plus grande abondance dans certaines terres à attapulgitite, ne donne que des pointillés sur la ligne à 3,30 Å qui sont dus à la répartition sporadique des cristaux dans l'argile et à leurs dimensions relativement grandes par rapport à celles des particules argileuses.

Bien différentes de l'attapulgitite, les montmorillonites se révèlent comme des phyllites à 14 Å lorsqu'on les examine dans les mêmes conditions de siccité de la matière que celles qui donnent 10 Å pour les attapulgitites. Leur structure cristalline est donc complètement différente de

1) Amer. Mineral. 22 (1937) 534.

celle des attapulgites. Si, par élévation de température, on amène l'interespace de 14 Å à devenir égal à 10 Å il faut, pour cela, que la température ait été portée à 300 degrés C. environ. L'édifice primitif est alors détruit.

Pour bien comprendre ce que sont ces argiles il ne faut donc pas se borner à l'examen de radiogrammes qui ne fourniraient pas les lignes à grand interespace. Celles-ci sont primordiales.

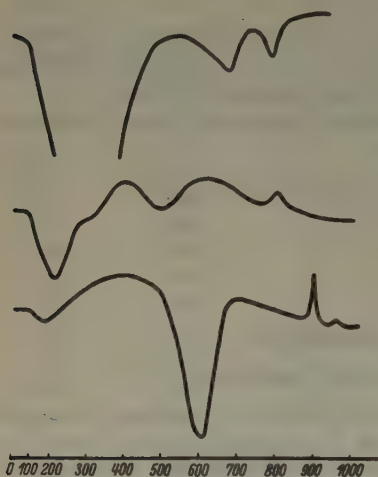


Fig. 1.

Trois courbes thermiques: en haut d'une argile à montmorillonite typique; au milieu de l'argile même d'Attapulgis; en bas d'une argile à kaolinite. (Originaux de MM. Jouravsky et Orcel.)

J'ajoute que les autres tests physiques qu'on peut produire à partir de la terre d'Attapulgis différencient de la façon la plus nette l'attapulgite de la montmorillonite. Les courbes thermiques apparentent l'attapulgite d'Attapulgis à ce que M. Fersman et M. H. Longchambon classent comme palygorskites et dont les radiogrammes, exécutés d'autre part par M. H. Longchambon, fournissent la ligne à 10 Å et la ligne à 3,30. Ces courbes thermiques sont très différentes de celles des montmorillonites (fig. 1). Il en est de même des courbes de déshydratation. Le seul examen de ces courbes permet avec facilité de distinguer une montmorillonite d'une attapulgite (fig. 2).

Je me borne ici à rappeler qu'une attapulgite, stricto-sensu, édifice du type mica, a pour formule structurale:

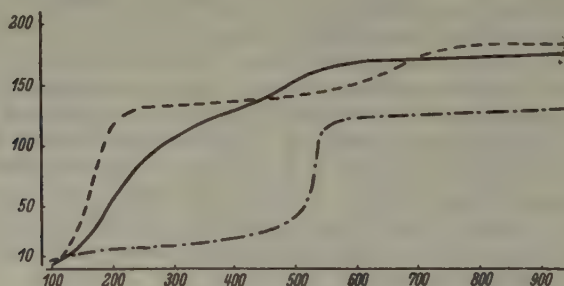
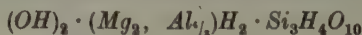
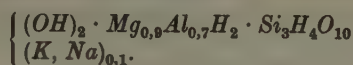


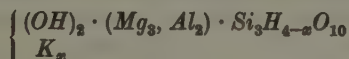
Fig. 2.

Trois courbes de déshydratation: trait de tirets = montmorillonite; trait continu = attapulgite d'Attapulgis; traits de tirets et points = kaolinite. Les températures sont en abscisses; la perte d'eau en milligrammes par gramme de matière est en ordonnée (d'après les mesures de M. C. Alexanian).

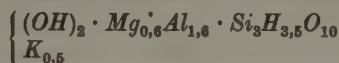
une petite quantité d'alcalis pouvant s'exprimer dans la formule par  $(K, Na)_{0,1}$  remplace, dans le radical écrit, une petite proportion des cations. L'attapulgite d'Attapulgis s'écrit précisément:



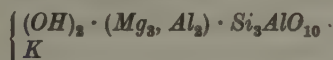
D'autres argiles, édifiées encore dans la forme à 10 Å, sont plus alcalines et correspondent à ce qu'on nomme souvent «potash bearing clays». Nous les classons comme bravaisites et nous en écrivons la formule générale:



ou  $x$  est au plus égal à 1;  $Al_2$  et  $Mg_3$  se remplaçant par isovalence. Nous en donnerons comme exemple une argile du Sahara algérien (El Golea):

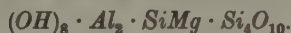


La proportion de potasse  $y$  est de 5 pour cent environ. On rappelle qu'un mica s'écrit d'une manière analogue:



mettant en évidence une quantité double d'alcalis. Dans les formules écrites,  $Mg$  groupe les métaux bivalents et  $Al$  les métaux trivalents.

Les montmorillonites, édifiées à 14 Å, sont bâties à la manière des chlorites. L'excès de silice qu'elles contiennent est fixé dans la couche brucite par substitution de  $SiMg$  à  $Al_2$ , et on les écrit structurellement:



La présence de  $Si$  dans la couche brucite, environné uniquement d'ions  $OH$  lors de la constitution du corps, a créé le mixte silice-eau, détruit par la chaleur vers 300 degrés C. Cette couche brucite, de 4 Å, étant alors anéantie à cette température l'édifice devient à 10 Å: la ligne à 14 Å disparaît du radiogramme Debye, tandis qu'apparaissent les lignes à 10 et à 3,2 Å environ.

Reçu le 14 juin 1937.

## Etude cristallographique du nickelocyanure de potassium à trois molécules d'eau.

Par H. Brasseur et A. de Rassenfosse (Université de Liège).

Continuant nos recherches sur les cyanures doubles à base de platine, de palladium et de nickel, nous avons été amenés à examiner le nickelocyanure de potassium à trois molécules d'eau.

Le principe de la préparation a déjà été décrit antérieurement lors de l'étude des cyanures doubles alcalino-terreux.



La déshydratation progressive montre qu'il s'agit bien d'un sel à trois molécules d'eau.

Les cristaux, fréquemment maclés, sont tricliniques et nettement pseudo-hexagonaux, l'axe  $c$  coïncidant approximativement avec l'axe pseudo-hexagonal. De nombreuses mesures goniométriques fournissent pour les dimensions de la forme primitive les chiffres suivants:

$$a : b : c = 1.700 : 1 : 0.832,$$

$$A = 84^\circ 32' \quad B = 87^\circ 33' \quad C = 90^\circ 36'.$$

L'étude aux rayons  $X$  par la méthode du cristal tournant conduit à des constatations intéressantes. Si l'on admet l'orientation obtenue par l'étude goniométrique, on trouve

$$a = 15.02 \text{ \AA}, \quad b = 8.89 \text{ \AA}, \quad c = 7.32 \text{ \AA}$$

et les rapports des paramètres qu'on en déduit sont alors

$$a : b : c = 1.688 : 1 : 0.823.$$

Toutefois, cette orientation conduit aux extinctions systématiques ( $h k 0$ ) pour  $h + k$  impair et ( $0 0 l$ ) pour  $l$  impair.

Optiquement, le nickelocyanure de potassium met encore en relief le caractère pseudo-hexagonal de la symétrie des cristaux. Ceux-ci sont en effet optiquement négatifs; l'angle des axes optiques, mesuré par comparaison avec une lame témoin d'aragonite, est de  $21^\circ$  et les positions des indices  $n_\alpha$  et  $n_\beta$  sont précisées par les chiffres suivants qui donnent les angles entre les pôles des directions définissant les indices et les projections stéréographiques des plans fondamentaux ( $110$ ), ( $010$ ) et ( $001$ ):

	(110)	(010)	(001)
$n_\alpha$	$72^\circ$	$79^\circ$	$13^\circ$
$n_\beta$	$31^\circ$	$58^\circ$	$77^\circ$

Pour les indices de réfraction obtenus par la méthode du prisme et corrigés en tenant compte de la valeur de  $2V$ , on trouve:

	$\lambda = 578 \text{ m}\mu$	$\lambda = 546 \text{ m}\mu$
$n_\alpha$	1.465 <sub>7</sub>	1.470 <sub>7</sub>
$n_\beta$	1.594 <sub>5</sub>	1.596 <sub>5</sub>
$n_\gamma$	1.595 <sub>5</sub>	1.600 <sub>5</sub>

Ajoutons que le nickelocyanure de potassium est complètement isomorphe au platinocyanure de sodium décrit antérieurement par Baumhauer et Mügge.

Institut de minéralogie et Institut W. Spring  
Université de Liège.

Reçu le 9 juin 1937.

# Über regelmäßige Aufwachsungen einiger Alkalihalogenide auf Natriumnitrat.

Von W. Heintze in Eberswalde.

## 1.

Die Bedingungen für gesetzmäßige Verwachsungen zweier Iongitter sind mehrfach formuliert worden. So fordert eine ältere Auffassung von L. Royer (1) als notwendige Voraussetzung für Trägerkristall und aufwachsenden Kristall eine möglichst weitgehende Übereinstimmung der Gittermaschen nach Form und Kantenlängen. In seinen letzten Arbeiten gewinnt H. Seifert (2, 3) eine für die weitere Entwicklung wichtige, allgemeinere Formulierung und begründet mit ihr eine dynamische Betrachtungsweise: Hiernach genügt an Stelle einer »zweidimensionalen Strukturanalogie« bereits eine »eindimensionale«; unter Voraussetzung weitgehender Übereinstimmung der beteiligten Gitterdimensionen ist zunächst allein die »induzierte Anlage von Ionenketten + — + — ...« notwendig. »Maschengesetzmäßigkeiten sind jedenfalls etwas Sekundäres.« Räumt man so den Gitterlinien vorherrschende Bedeutung ein, so kann man folgern, daß es auf die Übereinstimmung der Winkel der beteiligten Gittermaschen nicht so sehr ankomme<sup>1)</sup>. Dies tritt bereits in der Aufwachsung rhomboedrischer Kristalle aufeinander deutlich hervor. Das bekannteste Beispiel hierzu im Schrifttum ist die Reihe der Aufwachsungen von  $\text{NaNO}_3$  auf den Kristallen der Kalkspatgruppe (vgl. H. Seifert (2) S. 335).

## 2.

Als weitere experimentelle Bestätigung für die vertiefte Formulierung von strukturbedingten Aufwachsungen werden im folgenden regelmäßige Aufwachsungen von rechtwinkligen auf stumpfwinkligen Gittermaschen bei übereinstimmenden Kantenlängen beschrieben. Einige kubische Alkalihalogenide ergeben nämlich regelmäßige Aufwachsungen auf der Rhomboederfläche von  $\text{NaNO}_3$ , und zwar in zwei Stellungen je parallel der einen und der anderen Polkante. Das Gesetz muß demnach festgelegt werden als

$$(100)/(100)', [010]/[040]'.$$

Die Gitterkonstante von  $\text{NaNO}_3$  längs der Rhomboederkante ist 6,47 Å,

1) Die Bedeutung von Gitterlinien vor Maschenwinkeln hoben auch schon K. Spangenberg und A. Neuhaus (4) hervor.

der Polkantenwinkel  $102^{\circ} 42'$ . Der Unterschied zwischen den Winkeln der beteiligten Gittermaschen beträgt hier also  $12^{\circ} 42'$ . Allerdings ist hier auch der Abstand paralleler Ketten im gleichen Sinn quasi-ident wie deren Parameter. Tabelle I führt die Reihe derjenigen

Tabelle I.

1.	2.	3.	4.
Alkalihalo- genide im Vergleich mit $\text{NaNO}_3$	Abstand $a/2$ zweier entgegengesetzt geladener Ionen in der Würfel- bzw. Rhomboiderfläche	Toleranzwerte (bezogen auf $\text{NaNO}_3$ ) $\Delta a$	Ausfall des Versuches
<i>LiCl</i>	2,57 Å	+ 0,67 Å $\sim$ + 20,6%	s. <i>NaCl</i>
<i>LiBr</i>	2,74 Å	+ 0,50 Å $\sim$ + 15,4%	s. <i>NaBr</i>
<i>NaCl</i>	2,81 Å	+ 0,43 Å $\sim$ + 13,2%	in wässriger Lösung merkbar an der Tole- ranzgrenze (geringer Prozentsatz positiv), in alkalischer Lösung besser. Auch »Diagonal- stellung« positiv positiv
<i>NaBr</i>	2,98 Å	+ 0,25 Å $\sim$ + 7,8%	
<i>NaJ</i>	3,23 Å	+ 0,01 Å $\sim$ + 0,3%	
<i>NaNO<sub>3</sub></i>	3,24 Å		
<i>KCl</i>	3,13 Å	+ 0,11 Å $\sim$ + 3,3%	positiv. »Diagonal- stellung« überwiegt
<i>KBr</i>	3,29 Å	- 0,05 Å $\sim$ - 1,5%	positiv (Skelettbildg.)
<i>KJ</i>	3,52 Å	- 0,28 Å $\sim$ - 8,6%	positiv (auch »Diago- nalstellung«)
<i>NH<sub>4</sub>J</i>	3,62 Å	- 0,38 Å $\sim$ - 11,7%	negativ.

Alkalihalogenide an, welche zur Untersuchung gelangt sind. Sie zeigt ferner die Gitterdaten auf der Würfelfläche, sowie die Toleranzwerte in Prozenten, bezogen auf  $\text{NaNO}_3$ . Entsprechend einer empirisch gefundenen Regel müssen sich für das Zustandekommen einer gesetzmäßigen Aufwachsung aus wässriger Lösung die Differenzen der Gitterdaten innerhalb einer Toleranzgrenze von etwa 10–12% befinden. In Übereinstimmung hiermit gelingt der Versuch besonders gut und leicht bei *NaJ* (Fig. 1), *NaBr* (Fig. 2) und *KBr* (Zur Deutung vgl. Fig. 4).

## 3.

Das gebräuchliche experimentelle Verfahren, auf frischen Spaltflächen kleine Lösungstropfen eindunsten zu lassen, läßt sich im vorliegenden Falle nicht anwen-

den. Die Nitratrhomboeder, welche aus wässriger Lösung gewonnen werden, ergeben wegen zahlreicher Einschlüsse von Mutterlauge (welche gelegentlich eine gewisse Kantenparallelität zeigen) nur schlechte Spaltflächen. Starkes Erwärmen macht die Kristalle trübe. Auch das Trocknen im Exsikkator führt zu keinem besseren Ergebnis. Folgende drei Verfahren erweisen sich als geeignet: Man fügt der Kristallisierschale, in welcher sich Nitratrhomboeder gebildet haben, pulverisiertes Alkalihalogenidsalz hinzu, so daß eine an beiden Lösungsgenossen gesättigte gemischte Lösung entsteht, hebt nach einiger Zeit die Rhomboeder aus der Lösung heraus und läßt die anhaftende Lösungsschicht bei erhöhter Temperatur (über dem Bunsenbrenner oder auf dem Heiztisch) verdunsten. Statt das Alkalihalogenid nachträglich



Fig. 1. Regelmäßige Aufwachsung (»Kantenstellung«) von  $\text{NaJ}$  auf der Rhomboederfläche von  $\text{NaNO}_3$ .

hinzuzufügen, kann man natürlich auch die Natriumnitratrhomboeder aus einer gemischten Lösung wachsen lassen. Die Konzentration der einzelnen Salze muß dann so gewählt werden, daß sich zuerst Natriumnitrat ausscheidet. Schließlich kann man auch die Rhomboeder für sich züchten und mit der anhaftenden reinen  $\text{NaNO}_3$ -Lösung als Schutzschicht herausheben. Man fügt sodann einen Lösungstropfen des Alkalisalzes hinzu und verfährt wie vorhin. Es empfiehlt sich, nicht zu große Rhomboeder zu wählen, da diese häufig Unregelmäßigkeiten (stufenpyramidenartiges Wachstum) zeigen. Allzu kleine Rhomboeder wiederum werden beim dritten Verfahren durch den hinzugefügten Lösungstropfen durch Anlösung beschädigt. Die störende Hydratbildung bei  $\text{NaJ}$  und  $\text{NaBr}$  vermeidet man durch plötzliche (nicht zu starke) Erwärmung.



Wie aus der Literatur bekannt, übt die Wahl des Lösungsmittels einen bemerkenswerten Einfluß auf das Zustandekommen gesetzmäßiger Verwachsungen in Grenzfällen aus (Toleranzgrenzenänderung mit dem Lösungsmittel). Alle Versuche zum dritten Verfahren wurden sowohl mit Wasser als auch mit Alkohol als Lösungsmittel ausgeführt.

## 4.

In einigen Fällen, nämlich bei  $KJ$  bzw.  $KBr$  und bei  $NaCl$  bzw.  $KCl$  beobachtet man neben den beiden bisher beschriebenen Kanten-Parallelstellungen noch eine dritte gesetzmäßige Aufwachsung, bei welcher die Würfelkante der genannten Alkalihalogenide parallel zu den Diagonalen der Masche der Rhomboederfläche verläuft (Fig. 3). Diese Aufwachsung soll

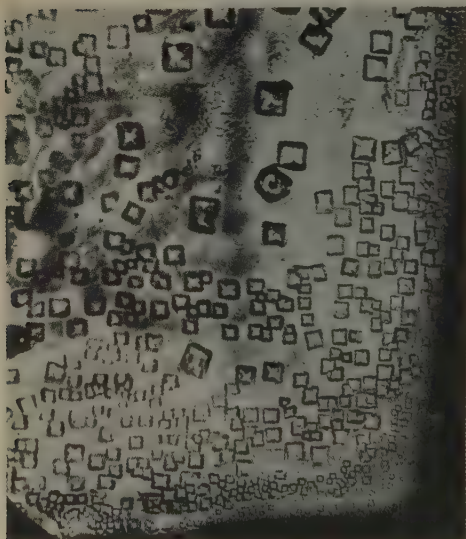


Fig. 2. Regelmäßige Aufwachsung (»Kantenstellung«) von  $NaBr$  auf der Rhomboederfläche von  $NaNO_3$ .



Fig. 3. Regelmäßige Aufwachsung (»Diagonalstellung«) von  $KCl$  auf der Rhomboederfläche von  $NaNO_3$ .

im folgenden kurz als »Diagonalstellung« im Unterschiede zur beschriebenen »Kantenstellung« bezeichnet werden. Sie ist im Rahmen der vorliegenden Untersuchungen wohl als Nebenerscheinung zu werten und experimentell schwieriger zu erhalten als die »Kantenstellung« (Fig. 4).

Zu ihrer Deutung wird in den folgenden Ausführungen zweckmäßig das rechtwinklige Netz benutzt, welches sich in der Rhomboederfläche findet und welches von Gitterlinien mit Ionen gleichen Vorzeichens gebildet wird. Diese Gitterlinien liegen in der Richtung der »langen« bzw. »kurzen« sich rechtwinklig kreuzenden Diagonalen der rhom-

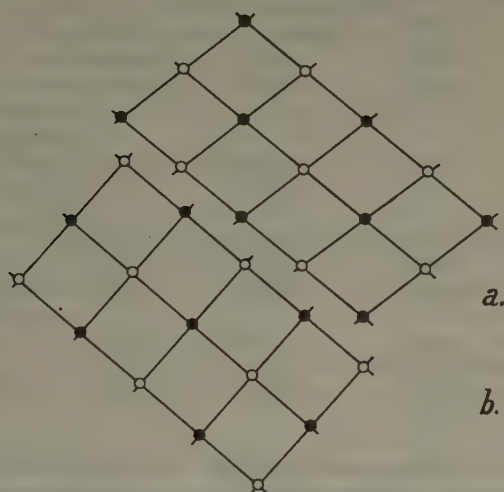


Fig. 4. Deutung der regelmäßigen Aufwachsung (»Kantenstellung«) mittels der Struktur a) der Rhomboederfläche von  $\text{NaNO}_3$ , b) der Würfeläche des Alkalihalogenids.

benförmigen Gittermasche. Die kleinsten Abstände zweier Ionen sind hier  $d_1/2 = 5,06 \text{ \AA}$  und  $d_2/2 = 4,04 \text{ \AA}$ . Der Abstand  $d_1/2$  ist zugleich der charakteristische Abstand zweier gleichnamiger Ionen in der Basisfläche. Tabelle II zeigt die Annäherung der Abstände  $d/2 = (a/2)\sqrt{2}$  und  $d_1/2$  für  $KJ$  (bzw.  $KBr$ ) und  $\text{NaNO}_3$ <sup>1)</sup>. (Von  $\text{NaCl}$  und  $\text{KCl}$  soll später gesprochen werden.) Ferner beobachtet man bei regelmäßig in »Diagonalstellung« aufgewachsenen  $KJ$ -Kristallen schräg liegende Flächen parallel der Richtung der die stumpfen Ecken (Polecken) verbindenden Diagonalen.

1) Royer (5) bringt die Übereinstimmung dieser Gitterkonstanten  $d_1/2$  mit den entsprechenden Gitterlängen  $(a/2)\sqrt{2}$  von  $\text{NH}_4\text{J}$ ,  $KJ$ ,  $KBr$  in Zusammenhang mit dem Auftreten von Oktaeder- bzw. Basisflächen bei Kristallen, welche aus gemischten Lösungen von  $\text{NaNO}_3$  mit den genannten Alkalihalogeniden entstanden sind. Es sei bemerkt, daß nach meinen Experimenten auch  $\text{KCl}$  in hoher Konzentration als Lösungsgenosse des  $\text{NaNO}_3$  zur Ausbildung von Basisflächen führt und selbst dann auch (111)-Flächen zeigt.

Tabelle II.

1.	2.	3.	4.
Alkalihalo- genide im Vergleich mit $\text{NaNO}_3$	Abstand $d/2 = a/2\sqrt{2}$ zweier Ionen in der Ok- taeder- bzw. Basis- fläche	Toleranzwerte (bezogen auf $\text{NaNO}_3$ ) $\Delta d_1/2$	Ausfall des Versuches
$\text{NaCl}$	3,98 Å	+ 1,08 Å $\sim$ + 21,3%	s. Tabelle III
$\text{NaBr}$	4,21 Å	+ 0,85 Å $\sim$ + 16,6%	negativ (Induktion der Ketten für »Kanten- stellung« überwiegt)
$\text{NaJ}$	4,57 Å	+ 0,49 Å $\sim$ + 9,6%	negativ (Induktion der Ketten für »Kanten- stellung« überwiegt)
$\text{KCl}$	4,43 Å	+ 0,63 Å $\sim$ + 12,4%	s. Tabelle III
$\text{KBr}$	4,66 Å	+ 0,40 Å $\sim$ + 7,9%	in alkoh. Lös. positiv (an der Tol.grenze)
$\text{KJ}$	4,99 Å	+ 0,07 Å $\sim$ + 1,3%	positiv
$\text{NH}_4\text{J}$	5,12 Å	- 0,06 Å $\sim$ - 1,1%	negativ
$\text{NaNO}_3$	5,06 Å		

Es liegt also nahe, anzunehmen, daß das Alkalihalogenid  $\text{KJ}$  ( $\text{KBr}$ ) mit einer Rhombendodekaederfläche auf der Rhomboederfläche des Nitrats aufwächst. Die vorhin erwähnten schrägliegenden Flächen müssen Würfel Flächen sein. Als primär müßte dann die induzierende

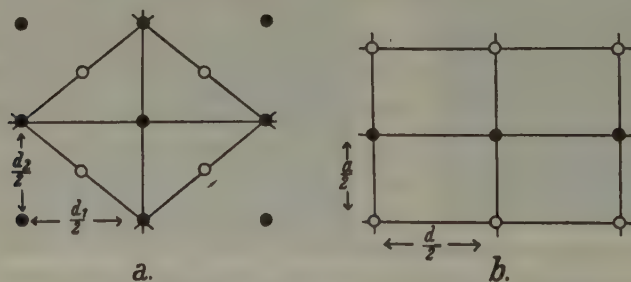


Fig. 5.

Deutung der regelmäßigen Aufwachsung (»1. Diagonalstellung«) mittels der Struktur a) der Rhomboederfläche von  $\text{NaNO}_3$ , b) der Würfel Fläche des Alkalihalogenids.

Wirkung der  $+++ \dots$  bzw.  $--- \dots$  Gitterlinien [110] angenommen werden (in Übereinstimmung mit der Annahme der primär induzierenden Wirkung der  $+ - + - \dots$  Ketten der »Kantenstellung«). Bei der Betrachtung der Fig. 5 verschiebe man in Gedanken die Zeichnung b

Tabelle III.

1.	2.	3.	4.
Alkalihalogenide im Vergleich mit $\text{NaNO}_3$	Abstand $d/2 = a/2 \sqrt{2}$ zweier Ionen in der Oktaederfläche bzw. »kleiner Abst.« $d_2/2$ in Richtung der 2. Diagonale	Toleranzwerte (bezogen auf $\text{NaNO}_3$ ) $\Delta d_2/2$	Ausfall des Versuches
$\text{NaNO}_3$	4,04 Å		
$\text{LiCl}$	3,64 Å	+ 0,40 Å ~ + 9,9%	s. $\text{NaCl}$
$\text{LiBr}$	3,88 Å	+ 0,16 Å ~ + 3,9%	s. $\text{NaBr}$
$\text{NaCl}$	3,98 Å	+ 0,06 Å ~ + 1,4%	positiv
$\text{NaBr}$	4,21 Å	− 0,17 Å ~ − 4,2%	negativ (Induktion der »Kantenstellung« überwiegt)
$\text{NaJ}$	4,57 Å	− 0,53 Å ~ − 13,1%	negativ (Induktion der »Kantenstellung« überwiegt)
$\text{KCl}$	4,43 Å	− 0,39 Å ~ − 9,8%	positiv
$\text{KBr}$	4,66 Å	− 0,62 Å ~ − 15,3%	s. Tabelle II
$\text{KJ}$	4,99 Å	− 0,95 Å ~ − 23,5%	s. Tabelle II
$\text{NH}_4\text{J}$	5,12 Å	− 1,08 Å ~ − 26,7%	negativ

auf die Zeichnung a. Man erkennt, daß die  $+ - + - \dots$  Ketten der Würfelkanten entsprechend dem experimentellen Befunde die Polecken verbinden. Aber eine Analogie innerhalb der üblichen Toleranz ist hier zwischen  $a/2$  und  $d_2/2$  nicht vorhanden (auch bei Vervielfältigung mit kleinen Zahlen  $m, n$  im Sinne Royers nicht).

In einigen Fällen konnte bei der Aufwachsung von  $\text{KJ}$  auf  $\text{NaNO}_3$  die interessante Beobachtung gemacht werden, daß die geschilderte »Diagonalstellung« sich in die »Kantenstellung« umwandelt. Hierbei ergeben sich aus jedem Einzelkristall der »Diagonalstellung« zwei Kristalle parallel der einen und der anderen Rhomboederkante. Die größere Stabilität der »Kantenstellung« mag der Grund für diese eigenartige Umwandlung sein. Aus demselben Grunde tritt die »Diagonalstellung« wohl auch bei  $\text{NaJ}$  und  $\text{KBr}$  infolge des Überwiegens der Induktion der  $+ - + - \dots$  Ketten der Kantenstellung überhaupt nicht (oder wie bei  $\text{KBr}$  sehr selten) auf (vergleiche die Toleranzwerte in Tab. I und II, Spalte 3).



Diese Deutung der »Diagonalstellung« für  $KJ$  bzw.  $KBr$  muß eine sinnngemäße Abänderung für  $NaCl$  bzw.  $KCl$  erfahren. Aus der Betrachtung der Gitterdimensionen und Toleranzwerte der Tabelle III folgt, daß hier wohl an Stelle der Ketten  $[110]$  die senkrecht dazu stehenden Ketten  $[1\bar{1}0]$  treten müssen. Daß bei  $NaBr$  keine »Diagonalstellung« beobachtet wurde, ist wohl auch wieder durch die überwiegende Induktion der  $+ - + - \dots$  Ketten der »Kantenstellung« zu erklären. In der Fig. 6 dieser zweiten »Diagonalstellung« lasse man wieder die Zeichnung b auf die Zeichnung a fallen. Es zeigt sich, daß in der Richtung  $[110]$  zwischen den besprochenen Ketten andere liegen, deren

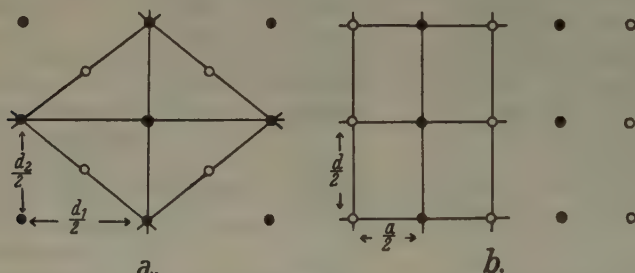


Fig. 6.

Deutung der regelmäßigen Aufwachsung (»2. Diagonalstellung«) mittels der Struktur a) der Rhomboederfläche von  $NaNO_3$ , b) der Würfelfläche des Alkalihalogenids.

Einzelglieder gerade in das Zwischengebiet je zweier ihnen entgegengesetzt geladener Ionen der Unterlage fallen. Da die ersteren Ketten die entsprechenden ihrer Unterlage nach unserer Vorstellung neutralisieren, so ist das Aufwachsen der zwischen ihnen liegenden Ketten elektrostatisch gut erklärbar.

## 5.

Die regelmäßigen Aufwachsungen in der »Kantenstellung« erscheinen bei  $NaJ$  und bei  $NaBr$  in besonders klarer und charakteristischer Form. Leider ist  $NaJ$  sehr hygroskopisch; desgleichen in etwas geringerem Maße auch  $NaBr$ . Die aufgewachsenen Kriställchen werden durch den Atemhauch bei der Beobachtung oder durch Lagerung an der Luft unbedingt zerstört. Auch Kanadabalsam löst  $NaJ$  leicht auf, so daß die Präparate sich auf diesem Wege leider nicht fixieren lassen. Da ferner der Heiz- und der Kreutztisch nicht zusammen aufgebaut werden konnten, so ließ sich am Mikroskop eine größere Zahl von Messungen nicht ausführen. Eine Statistik der beiden möglichen »Kantenstellungen« ist in folgedessen an den Abzügen der Mikroaufnahmen zeichnerisch durch-

geführt worden. In dieser Weise hat sich bezüglich der Fehlerverteilung das übliche Bild ergeben.

In den Fig. 1 und 2 fallen die eigenartig hellen »Diagonalen« der  $NaJ^1)$  = bzw.  $NaBr$  = Würzelflächen auf. Man könnte meinen, es handle sich nicht um aufgewachsene  $NaJ$ - bzw.  $NaBr$ -Würfel, sondern um Oktaeder, welche mit einer Würzelfläche aufliegen. Nun ergibt der Parallelversuch an eindunstenden reinen  $NaJ$ - bzw.  $NaBr$ -Tropfen auf dem Objektträger dieselbe Erscheinung. Da sich ferner beim Heben und Senken des Tubus die von G. Menzer (6) für Ätzgrübchen angegebenen Lichterscheinungen zeigen, so ist sichergestellt, daß es sich um Würfel mit stufenpyramidenartigen Gruben handelt. Bei stärkerem Erwärmen werden die  $NaJ$ -Würfel zunächst undurchsichtig und trübe, sodann bräunlich, schließlich schwarz von dissoziiertem Jod.

Eine besondere Untersuchung soll später der Hydratbildung des  $NaJ$  gewidmet werden unter Berücksichtigung der Abhängigkeit von der Temperatur und vor allem von der Konzentration. Orientierende Versuche ergaben eine regelmäßige Aufwachsung auch des  $Na$ -Hydrates auf  $NaNO_3^2)$ .

Die Aufwachsungen von  $NaCl$  auf der Rhomboederfläche von  $NaNO_3$  stellen im Rahmen der hier untersuchten Alkalihalogenide einen Grenzfall dar.  $NaCl$  ergibt im allgemeinen auf  $NaNO_3$  Skelette in einer rosettenartigen Form, ohne daß Verzerrungen in einer Richtung erkenntlich wären. Diese Skelette deuten bereits einen Einfluß der Kristallunterlage an; denn der reine  $NaCl$ -Lösungstropfen, auf dem Objektträger auskristallisiert, liefert diese Erscheinung nicht. Nun finden sich jedoch bei Ausführungen zahlreicher Versuche gelegentlich auch eindeutig ausgeprägte, regelmäßig in der »Diagonalstellung« aufgewachsene Würfel und endlich — in geringerer Häufigkeit — auch solche in der »Kantenstellung«. Das Auftreten der »Diagonalstellung« wird begünstigt durch Alkohol als Lösungsmittel. Eine gewisse Ähnlichkeit dieser hier für  $NaCl$  beschriebenen Erscheinung mit der später bei  $KCl$  zu besprechenden ist unverkennbar.

Die untersuchten Lithiumsalze  $LiCl$  und  $LiBr$  sind leichter löslich als die entsprechenden Natriumsalze. Es werden sich also nach der unvermeidlichen Umsetzung in der der Rhomboederfläche anhaftenden Lösungsschicht  $NaCl$ -Kristalle bzw.  $NaBr$ -Kristalle absetzen, und be-

1) In Fig. 1 ist der Tubus mit Absicht gesenkt, um die im Innern der aufgewachsenen Kriställchen helle Lichtfigur zu zeigen.

2) Unter Verwendung alkoholischer Lösung von  $NaJ$  und  $NaBr$  gelingt es, auch auf  $CaCO_3$  regelmäßige Aufwachsungen in der »Kantenstellung« nachzuweisen.

sonders letztere werden geordnet in der »Kantenstellung« erscheinen. Dies entspricht den Beobachtungen. Versuche, die entsprechend der Tabelle III sehr gut mögliche »2. Diagonalstellung« zu erhalten, sind daher fehlgeschlagen.

Auch bei der Aufwachsung der Kaliumsalze  $KCl$ ,  $KBr$  und  $KJ$  auf  $NaNO_3$  ist infolge der angewandten experimentellen Verfahren stets  $NaNO_3$ -Mutterlauge vorhanden und infolgedessen eine Umsetzung in die entsprechenden Natriumsalze und in Kaliumnitrat möglich. Nun sind die Natriumsalze leichter löslich als die entsprechenden Kaliumsalze, ihre Kristalle also nicht zu erwarten. Dagegen ergeben sich unter gewissen Versuchsbedingungen (besonders in heißer alkoholischer Lösung)  $KNO_3$ -Skelette, da ja  $KNO_3$  schwerer löslich ist als  $NaNO_3$ .  $KBr$  liefert würfelähnliche Skelette in der »Kantenstellung«, welche in der Richtung der Diagonalen des Trägerrhomboeders verzerrt sind. Bei  $KCl$  überwiegt die »Diagonalstellung«, welche besonders in alkoholischer Lösung leicht zu erhalten ist (s. Fig. 3); bei  $KJ$  überwiegt die »Kantenstellung«. Auch  $KCl$  bildet gelegentlich auf  $NaNO_3$  rosettenartige Skelette, welche denen von  $NaCl$  ähneln, sich jedoch in bemerkenswerter Weise von den Skeletten des  $KBr$  unterscheiden. Die interessanten, bereits geschilderten Erscheinungen bei  $KJ$  erforderten einen besonderen Nachweis dafür, daß es sich hier nicht etwa um  $NaJ$ -Kristalle handelte, welche durch Umsetzung entstanden waren. Das Verfahren der Beckeschen Lichtlinie ließ sich wegen der stets vorhandenen Spuren von Mutterlauge nur schwierig anwenden. Aber die Entscheidung konnte leicht auf Grund der sehr verschieden starken hygroskopischen Empfindlichkeit der  $NaJ$ - und  $KJ$ -Kristalle gebracht werden. Ferner bildet  $KJ$  kein Hydrat und die Aufwachsungen von  $KJ$  neigen stärker zur Unregelmäßigkeit und zur Skelettbildung als die von  $NaJ$ .

Vielfache Versuche, eine regelmäßige Aufwachsung von  $NH_4J$  auf  $NaNO_3$  nachzuweisen, welche der Aufwachsung von  $KJ$  in gleichem Sinne entsprechen müßte (s. Tabelle II), sind bisher nicht gelungen.

## 6. Zusammenfassung der Ergebnisse.

Es wurden regelmäßige Aufwachsungen einiger Alkali-halogenide in mehreren Stellungen auf der Rhomboederfläche von Natriumnitrat beschrieben. Die charakteristische Stellung ist diejenige, bei welcher die Würfelkante der untersuchten Salze parallel zur einen oder anderen Rhomboederkante des Nitrats verläuft. Maßgebend ist hier die induzierende Wirkung der  $+ - + - \dots$  Ionenketten (eindimensionale Struktur-analogie und Keiminduktion auf »vollständigen« Flächen im

Sinn von H. Seifert). Der Einfluß der Kristallunterlage zeigte sich ferner noch in einigen Nebenerscheinungen, nämlich in regelmäßigen Verwachsungen, bei welcher die Würfelkante den Diagonalen der rhombenförmigen Masche des Nitrats parallel läuft, und ferner in der Ausbildung mehr oder weniger »regelmäßiger« Skelette. Die Versuchsergebnisse waren weitgehend abhängig von der Variation der Versuchsbedingungen, besonders von der Konzentration, der Wahl des Lösungsmittels und der Temperatur. Die Deutung der »Diagonalstellung« besitzt einmal die gleiche grundsätzliche Schwierigkeit wie die der »Simultanebenen« — Verwachsungen bei heteropolaren Kristallen, sofern man sich auf den Boden der Stranskischen Betrachtungsweise stellt (vgl. (2)). Aber es kann für sie auch keine Maschenanalogie (Royer) innerhalb üblicher Toleranz herangezogen werden.

Die vorliegende Arbeit wurde experimentell zum Teil im Mineralogischen Institut der Universität Berlin ausgeführt. Herrn Prof. Dr. Seifert bin ich für die Einführung in dieses Arbeitsgebiet und für mannigfache Ratschläge zu großem Dank verpflichtet. Dem Direktor des Institutes, Herrn Prof. Dr. Ramdohr, danke ich sehr für die gewährte Gastfreundschaft.

#### Schrifttum.

1. Royer, L., Bull. Soc. franç. Minéral. 51 (1928) 7.
2. Seifert, H., Fortschr. Mineral. 20 (1936) 324.
3. Seifert, H., Z. Kristallogr. (A) 96 (1937) 111.
4. Spangenberg, K. und Neuhaus, A., Chemie der Erde 5 (1930) 437.
5. Royer, L., C. R. Acad. Sci. Paris 198 (1934) 585.
6. Menzer, G., Z. Kristallogr. (A) 75 (1930) 143.

Eingegangen 11. Juni 1937.

---



## Dichte und Struktur des Zirkons II.

Von M. v. Stackelberg und K. Chudoba, Bonn.

[Mitteilung aus der physikalisch-chemischen Abteilung des Chemischen Instituts und aus dem Mineralogisch-Petrographischen Institut (Nr. 120) der Universität Bonn.]

In einer früheren Arbeit (3) konnten wir feststellen, daß der große Schwankungsbereich der Dichte des Zirkons nicht, wie bereits angenommen worden war (9 [S. 562]), auf das Vorhandensein verschiedener Kristallmodifikationen zurückzuführen ist, daß vielmehr die leichten Zirkone sich von den normalen der Dichte 4,7 durch Einlagerung einer amorphen Substanz, daneben auch durch starke Gitterstörung und geringe Gitteraufweitung des noch vorhandenen kristallinen  $ZrSiO_4$  unterscheiden. Der leichteste damals uns zur Verfügung stehende Zirkon hatte die Dichte 4,15.

Wir können nun über die Untersuchungen an Zirkonen der Dichte unterhalb 4 berichten, die Aufklärung über die Natur der amorphen Substanz erbracht haben.

Wir verdanken es dem liebenswürdigen und selbstlosen Entgegenkommen des Herrn B. W. Anderson (Laboratory of the diamond, pearl and precious stone trade section of the London chambre of commerce), daß wir die beabsichtigte Erweiterung unserer Arbeit durchführen konnten. Herr Anderson stellte uns zwei der seltenen, ganz leichten Zirkone der Dichte 3,972 und 3,945 zur Verfügung, wofür wir ihm unseren besten Dank auch an dieser Stelle wiederholen möchten.

Die in Betracht kommenden Zirkone (3,972 in der Abhandlung mit  $Z_A$ , 3,945 mit  $Z_B$  bezeichnet) waren in geschliffenem Zustand und von dunkelgrüner Farbe; beide waren gut durchsichtig. [ $Z_A$  ist von B. W. Anderson in der DGZ. 1936 (1) erwähnt und kurz beschrieben worden.]

Röntgenographische Untersuchung der beiden Zirkone  $Z_A$  und  $Z_B$ . Die röntgenographische Untersuchung (mit  $Cu-K$ -Strahlung) von  $Z_A$  in gepulvertem Zustand ergab ein Diagramm, das sich kubisch-flächenzentriert indizieren ließ ( $a = 5,12 \text{ \AA}$ ) und dessen Linien nach Lage und Intensität denen des »kubischen«  $ZrO_2$  entsprachen (s. Tab. I).

Ein Pulverdiagramm mit vollständig homogenen Debye-Linien von  $ZrO_2$  wurde auch erhalten, wenn die röntgenographische Untersuchung an einem »Einkristall«, d. h. einem Splitter von  $Z_A$  vorgenommen wurde, auch wenn der Splitter während der Aufnahme nicht gedreht wurde.

$Z_A$  enthält demnach vollkommen unorientierte  $ZrO_2$ -Kriställchen, deren Durchmesser etwa  $10^{-7} \text{ cm}$  betragen muß, da die Debye-Linien

etwas verbreitert auftraten. Bei der »Einkristallaufnahme« konnten neben den  $ZrO_2$ -Linien noch schwache, sehr diffuse Einkristallreflexpunkte von  $ZrSiO_4$  beobachtet werden, bei der Pulveraufnahme waren die entsprechenden  $ZrSiO_4$ -Linien ganz schwach sichtbar (s. Tab. I).

Laue-Aufnahmen zeigten nur einige kaum sichtbare, ganz verschwommene Interferenzflecken.

Tab. I. Pulveraufnahme vom Zirkon  $Z_A$ .

Gefunden		Berechnet für $ZrO_2$ -kub. mit $a = 5,12 \text{ \AA}$			Berechnet für $ZrSiO_4$ mit $a = 6,58; c = 5,93$ (nur die stärksten Linien)		
		(hkl)	Intens.	$\sin^2 \vartheta$	(hkl)	Intens.	$\sin^2 \vartheta$
sm	0,0545				200	st	0,0547
sst	0675	111	54	0,0678			
mst	0914	200	11	0904	112	st	0947
ss	1379				301	mst	1399
sst	1813	220	52	1808			
ss	2005				312	st	2041
sss	2175				213	mst	2199
sst	2470	311	35	2486			
s	2699	222	4	2712	303	m	2746
sss	311				332	mst	313
s	362	400	11	3616	431, 501	m	359
					224	m	379
m	4287	331	19	4294	512	mst	423
s	449	420	7	4520			
sss	490				433, 503	mst	494
mst	5419	422	33	5424			
m	614	333, 511	22	610			
m	722	440	19	723			
st	795	531	45	791			

$Z_B$  erwies sich nach sämtlichen Aufnahmemethoden als amorph. Die Filme zeigten nur einen schwachen diffusen »amorphen Ring«, der etwa an der Stelle der stärksten  $ZrO_2$ -Linie ( $\sin^2 \vartheta = 0,068$ ) lag. Doch traten die gleichen  $ZrO_2$ -Linien wie bei  $Z_A$  auf, sobald  $Z_B$  auf 600–900° erhitzt worden war.

Diese röntgenographischen Ergebnisse haben uns zu der Ansicht geführt, daß die spezifisch leichtesten Zirkone, wie sie in  $Z_A$  und  $Z_B$  vorliegen, aus den Komponenten  $ZrO_2$  und  $SiO_2$  des zerfallenen  $ZrSiO_4$  bestehen, wobei das  $SiO_2$  stets amorph, das  $ZrO_2$  entweder ebenfalls amorph ( $Z_B$ ) oder mikrokristallin ( $Z_A$ ) ist.

Die Dichte von amorphem, glasigem  $SiO_2$  ist 2,2, die von kubischem

$ZrO_2$  ist 6,0 (die des amorphen ist unbekannt). Daraus berechnet sich die Dichte eines äquimolaren Gemenges von  $SiO_2$  (amorph) und  $ZrO_2$  (kub.) zu 3,9. Dies ist in der Tat die untere Grenze der Dichte, die bei Zirkonen beobachtet worden ist, und entspricht etwa der Dichte unserer Zirkone  $Z_A$  und  $Z_B$ .

Es ist nun bekannt, daß amorphes  $ZrO_2$ , wie man es durch vorsichtiges Entwässern von gefälltem Zirkonhydroxyd erhält, bei etwa  $600^\circ$  in den kristallinen Zustand übergeht, wobei oft ein Aufglühen beobachtet wird. Diesem Verhalten entspricht das im  $Z_B$  enthaltene  $ZrO_2$ . Ein Aufglühen konnte zwar nicht festgestellt werden, obwohl im Hinblick auf diese Möglichkeit Erhitzungsversuche im Dunkeln vorgenommen wurden. In der Literatur (5 [S. 1630, 1634] und 7) finden sich aber Angaben, daß manche leichten Zirkone »verglimmen«.

Erhitzungsversuche. Durch Erhitzen auf  $1450^\circ$  konnten  $Z_A$  und  $Z_B$  in kristallines  $ZrSiO_4$  übergeführt werden. Während aber  $Z_A$  einen Einkristall lieferte, dessen Drehaufnahme scharfe Punkte zeigte, die nur wenig in Richtung der zugehörigen Debye-Linie verzerrt waren, ergab  $Z_B$  ein Faserdiagramm, d. h. die entstandenen  $ZrSiO_4$ -Kriställchen waren um eine häufigste Lage schwankend (um schätzungsweise bis zu  $30^\circ$ ) desorientiert. Dies hängt wohl damit zusammen, daß  $Z_A$  noch merkbare Reste von orientiertem kristallinen  $ZrSiO_4$  besaß, die als Keime für eine orientierte Neubildung aus  $SiO_2$  und  $ZrO_2$  dienen konnten, während in  $Z_B$  vor dem Erhitzen kein kristallisiertes  $ZrSiO_4$  mehr nachweisbar war.

Um den Übergang der leichtesten Zirkone in die spezifisch schwereren zu verfolgen, wie wir dies bereits in unserer früheren Arbeit dargelegt hatten, wurden Splitter von  $Z_A$  und  $Z_B$  stufenweise erhitzt. Die Ergebnisse der röntgenographischen Untersuchungen und der Dichtebestimmungen sind in der Tab. II zusammengestellt. Jede Erhitzung dauerte etwa 6 Stunden.

Obwohl  $Z_A$  und  $Z_B$  durch das Erhitzen auf  $1450^\circ$  nach dem röntgenographischen Befund in kristallines  $ZrSiO_4$  zurückverwandelt wurden, hat nach Tab. II ihre Dichte doch nicht den zugehörigen Wert von 4,71 erreicht. Dies wird daran liegen, daß bei der starken Kontraktion Hohlräume entstehen, die beim  $Z_A$  so groß waren, daß der Splitter undurchsichtig weiß geworden war. Die Zunahme der pyknometrischen Dichte mit dem Erhitzen ist wie die Tab. II zeigt, sehr wenig einheitlich.

In der Literatur findet sich mehrfach die Angabe (11, 4 [S. 19] und 7), daß die leichtesten Zirkone (»a-Zirkone«) bei geringem Erhitzen ihre

Dichte noch ein wenig verringern. Wie die Tab. II zeigt, haben die Kristallsplitter  $Z_A-3$  und besonders  $Z_B-1$  ihre Dichte nach Erhitzen auf etwa  $900^\circ$  tatsächlich etwas erniedrigt. Dagegen hat  $Z_B-2$  schon bei  $810^\circ$  mit der Dichtezunahme begonnen. Die beobachtete kleine Dichteabnahme der erstgenannten Splitter könnte vielleicht mit der Kristallisation des  $ZrO_2$  in Zusammenhang gebracht werden.

Tab. II. Erhitzungsversuche.

	$Z_A$	$Z_B$					
a) Röntgenographische Untersuchungen:							
Unerhitzt:	$ZrO_2$ -Debye-Linien und schwache $ZrSiO_4$ -Einkristallinterferenzen.	Amorph.					
Auf $640^\circ$ erhitzt:	Dasselbe; $ZrSiO_4$ -Interferenzen etwas schärfer und schwächer.	Die zwei stärksten $ZrO_2$ -Linien treten auf.					
Auf $960^\circ$ erhitzt:	Unverändert.	Volles $ZrO_2$ -Liniendiagramm (kein $ZrSiO_4$ ).					
Auf $1450^\circ$ erhitzt:	$ZrO_2$ -Linien verschwunden; scharfe, intensive $ZrSiO_4$ -Einkristallinterferenzen. Der Splitter ist porzellanartig weiß und undurchsichtig geworden.	$ZrO_2$ -Linien verschwunden; $ZrSiO_4$ -Faserdiagramm. Der Splitter ist klar grün geblieben.					
b) Dichtebestimmungen:							
Splitter Nr.	1	2	3	4	1	2	3
Unerhitzt:	3,970	3,973	3,972	3,97	3,945	3,933	3,94
Nach Erh. auf $435^\circ$ :	3,970						
730°:	3,970	3,973					
810°:			3,968			3,940	
940°:					3,924		
1000°:	4,00					3,956	
1220°:			4,072			3,969	
1300°:	4,39 <sup>1)</sup>	4,16 <sup>1)</sup>			4,45 <sup>2)</sup>		
1540°:				4,22 <sup>1)</sup>			>4,62 <sup>3)</sup>

Untersuchung weiterer Zirkone. In unserer früheren Mitteilung (3) haben wir einen Zirkon »RZ-4« beschrieben, welcher die Dichte 4,15 hatte, und der sehr schwache, verschwommene  $ZrSiO_4$ -Einkristallinterferenzen zeigte und sich durch Erhitzen auf  $1450^\circ$  in einen nach seiner Dichte und röntgenographischem Verhalten normalen Zirkon

1) weiß. 2) klar grün. 3) schwarzgrau.



verwandeln ließ. Wir haben nun untersucht, ob dieser Zirkon beim Erhitzen auf  $900^\circ$  wie  $Z_B \text{ZrO}_2$ -Linien gibt. Als Ergebnis zeigte sich, daß die erwarteten  $\text{ZrO}_2$  Interferenzen beim RZ-4 Zirkon nicht auftraten. Die  $\text{ZrSiO}_4$ -Interferenzen waren unverändert verschwommen geblieben, obgleich sich die Dichte auf 4,40 erhöht hatte. Optisch war er einachsigt geblieben, doch hatte die Doppelbrechung sich auf den Wert des  $b$ -Zirkons erhöht, da die Zahl der um das Achsenkreuz sichtbaren Interferenzringe entsprechend zugenommen hatte (vgl. 3 [S. 235]).

Weiter stand uns ein Zirkon zur Verfügung (2), der nach dem optischen Verhalten einen Kern von normalem Zirkon enthielt (einachsigt, stark doppelbrechend), während eine etwa 1 mm starke Hülle aus  $\alpha$ -Zirkon bestand (einachsigt, schwach doppelbrechend). Auch die röntgenographische Untersuchung (Drehaufnahmen) ergab für den Kern das Bild eines normalen Zirkons (Interferenzflecken fast ganz scharf); die Dichtebestimmung ergab dagegen den erstaunlich niedrigen Wert 4,21. Die Hülle ergab ein Röntgenbild mit sehr diffusen Flecken und starker Streustrahlung (keine  $\text{ZrO}_2$ -Linien); hier entsprach die gefundene Dichte 4,09 den Erwartungen.

Schließlich hatten wir für unsere Untersuchungen noch zwei Zirkone vom Britischen Museum zur Verfügung. Für die Überlassung dieser Zirkone danken wir herzlich Herrn G. F. Herbert Smith vom Britischen Museum. Diese Zirkone hatten beide die Dichte 4,0 und zeigten, was bei so leichten Zirkonen sehr selten der Fall ist, wohlausgebildete Kristallflächen (10). Sie waren undurchsichtig dunkelbraun. Wir hofften in diesen Zirkonen Pseudomorphosen von isotropisiertem Zirkon nach normalem Zirkon vor uns zu haben und hierdurch als erwiesen ansehen zu können, daß jener sekundär aus diesem entstanden ist. Überraschenderweise zeigten jedoch röntgenographische Drehaufnahmen fast vollkommen scharfe Einkristallinterferenzen. Da die Kristalle undurchsichtig waren und wir sie nicht zerschlagen durften, war es uns nicht möglich festzustellen, ob die geringe Dichte vielleicht wenigstens teilweise durch Hohlräume zu erklären ist. Auf eine ungleichmäßige Dichte könnte die Beobachtung zurückgeführt werden, daß die Kristalle in der Schwerelösung immer die gleiche Schwebelage annahmen.

Nach Abschluß unserer Untersuchung am  $Z_A$ - und  $Z_B$ -Zirkon wurde uns eine Abhandlung von E. E. Kostylewa (7) bekannt, die Ergebnisse von Pulveraufnahmen und Erhitzungsversuchen bis  $600^\circ$  an vier verschiedenen leichten Zirkonen mitgeteilt hat. Ihre Ermittlungen ergänzen vorteilhaft unsere Beobachtungen, wobei sie im einzelnen folgende Angaben machen kann:

Nr.	Dichte		Pulveraufnahme	
	vor Erhitzen	nach Erhitzen	vor Erhitzen	nach Erhitzen
1.	3,967	3,947	amorph	ZrO <sub>2</sub> -Linien
2.	4,02	3,96	amorph	ZrO <sub>2</sub> -Linien
3.	4,01	4,19	amorph	schwache ZrSiO <sub>4</sub> -Linien
4.	4.564	4.708	ZrSiO <sub>4</sub>	ZrSiO <sub>4</sub>

Die Angaben »nach Erhitzen« beziehen sich auf eine Untersuchung nach Erhitzen auf etwa 600°.

Eine chemische Analyse von Nr. 2 ergab 66,00% ZrO<sub>2</sub> und 33,02% SiO<sub>2</sub>, also praktisch die Zusammensetzung von ZrSiO<sub>4</sub>. Die Kristalle Nr. 1 und 2 waren sehr zäh und hatten die Härte 6–7, Nr. 3 und 4 waren spröde, Härte 7–8.

Die Annahme der Verfasserin, daß die ganz leichten Zirkone sich immer durch besondere Zähigkeit auszeichnen, fanden wir bei unseren Untersuchungen nicht bestätigt. Z<sub>A</sub> war zwar außergewöhnlich zäh, er ließ sich nur sehr schwer mit dem Hammer zerschlagen; Z<sub>B</sub> war dagegen sehr spröde. Orientierte Spaltbarkeit war bei beiden nicht vorhanden.

Deutung der Isotropisierung. Die gesamten Ergebnisse lassen sich also dahin zusammenfassen, daß die leichten Zirkone durch eine Isotropisierung der kristallinen normalen Zirkone entstehen. Die Verbindung ZrSiO<sub>4</sub> zerfällt dabei in amorphes SiO<sub>2</sub> und ebenfalls amorphes<sup>1)</sup> oder kubisch mikrokristallines ZrO<sub>2</sub>. Da die Zusammensetzung auch der leichten Zirkone stets einem molekularen Verhältnis SiO<sub>2</sub>:ZrO<sub>2</sub> = 1:1 entspricht<sup>2)</sup>, halten wir es für sicher, daß die isotropisierten Zirkone sekundär aus den normalen entstehen.

Neben der Isotropisierung und der chemischen Zerlegung findet eine Gitterstörung der noch vorhandenen kristallinen ZrSiO<sub>4</sub>-Substanz statt. Die beobachtete Verbreitung der ZrSiO<sub>4</sub>-Linien wird nicht auf Kleinheit der übriggebliebenen Kriställchen zurückzuführen sein, sondern auf eine inhomogene Gitteraufweitung und auf eine Gitterstörung; dafür spricht der schnelle Abfall der Intensität der Linien mit wachsendem Reflexionswinkel (vgl. Tab. 2, S. 241 in 3).

1) Sind beide Bestandteile amorph, so liegt eine feste Lösung vor und die Frage, ob noch eine Verbindung vorliegt oder nicht, ist natürlich nicht ohne weiteres zu entscheiden.

2) Eine Analyse unserer Zirkone Z<sub>A</sub> und Z<sub>B</sub> steht noch aus. Sie ist in Angriff genommen worden.

Zur Frage der Ursache der Isotropisierung mag vielleicht eine kürzlich erschienene Mitteilung von H. George und R. Lambert (6) einen Fingerzeig geben. Die Genannten stellen fest, daß  $ZrSiO_4$ , das geschmolzen und schnell abgekühlt wurde, vollständig in die Komponenten  $ZrO_2$  und  $SiO_2$  zerfallen ist, wobei  $SiO_2$  amorph auftritt, während  $ZrO_2$  kristallisiert ist, und zwar in diesem Falle monoklin in Kristallen von mikroskopischer Größe. Diese abgeschreckten  $ZrSiO_4$ -Schmelzen sind somit — bis auf die Form des ausgeschiedenen  $ZrO_2$  — analog zusammengesetzt wie die natürlichen leichten Zirkone. Es liegt daher die Auffassung nahe, daß auch letztere durch Schmelzung von normalen Zirkonen entstanden sein könnten, doch scheint dieses vom mineralogischen Standpunkte, da der Schmelzpunkt bei etwa  $2550^\circ$  liegt, ausgeschlossen. Nun geben George und Lambert an, daß auch durch Erhitzen von Zirkon unterhalb des Schmelzpunktes eine teilweise Zersetzung stattfindet, so z. B. beim Erhitzen auf  $1650^\circ$  zu 10%. Leider fehlt in der bisher vorliegenden kurzen Veröffentlichung eine Angabe über die Art dieser Zersetzung und die Methode der Bestimmung des Dissoziationsgrades. Phasentheoretisch ist eine teilweise Zersetzung eines kristallisierten Körpers im Sinne der Einstellung eines Gleichgewichtes nicht möglich, es sei denn, daß darunter das Auftreten von Gitterfehlstellen verstanden wird. Wird ein so gestörter Kristall abgeschreckt<sup>1)</sup>, so kann er eine teilweise Löslichkeit, in diesem Falle z. B. in Flußsäure, zeigen. Vielleicht sind die Ergebnisse von George und Lambert in diesem Sinne zu deuten. Auf das Auftreten von Gitterstörungen deuten ja auch unsere röntgenographischen Ergebnisse. Die Entstehung der isotropen Substanz der leichten Zirkone bliebe aber hierbei noch ungedeutet. Ein vollständiges Instabilwerden des kristallisierten  $ZrSiO_4$  wäre erst oberhalb der Temperaturen möglich, bei denen der natürliche normale Zirkon magmatisch entstanden ist.

Die Annahme einer Erhitzung als Ursache der Isotropisierung bietet auf jeden Fall noch eine Reihe von Schwierigkeiten, die nur durch eine genauere Untersuchung des Systems  $SiO_2$  —  $ZrO_2$  zu klären wären, was in Angriff genommen worden ist. Die Ansicht von Mügge (8), daß die Isotropisierung auf eine  $\alpha$ -Strahlung radioaktiver Bestandteile des Zirkons zurückzuführen ist, muß natürlich ebenfalls weiter im Auge behalten werden.

Die Ergebnisse unserer Arbeit erledigen damit die Problemstellungen nach den verschiedenen »Modifikationen« der  $ZrSiO_4$ -Substanz, sie zeigen

1) Schnelle Abkühlung nach Erhitzen könnte das Auftreten von Spannungsdoppelbrechung im Zirkon erklären.

aber auch, daß sämtliche Untersuchungen, welche gesetzmäßige Beziehungen der optischen Erscheinungen von der Dichte ableiten wollten, eine strukturell vollkommen ungesicherte Grundlage besaßen. Im besonderen sei nur auf die Rückschlüsse eingegangen, die H. Gause (4) aus seinen optischen und thermo-optischen Untersuchungen an spezifisch leichten Zirkonen unterhalb 4,28 gezogen hat.

Gause war bestrebt, aus Winkelmessungen bei höheren Temperaturen die Modifikationsänderungen am Zirkon nachzuweisen; er kam auf Grund der beobachteten thermischen Winkeländerungen an 90°-Prismen, mit der optischen Achse parallel zur Kante, zu dem Rückschluß, daß Zirkone niedriger Dichte nicht tetragonale, sondern optisch zweiachsige Kristalle mit kleinem Winkel der optischen Achsen sind; die erhaltenen Kurven zeigten eine weit außerhalb der Fehlergrenze liegende Änderung des Prismenwinkels, die bei ungefähr 900° C den größten Wert erreichten, um dann bis 1226° C wieder abzunehmen (4 [S. 53]).

Da nach unseren röntgenographischen Untersuchungen die Zirkone der Dichte unterhalb 4,28 keine optisch zweiachsigen Kristalle sind, müssen die von Gause gefundenen Winkeländerungen in anderer Weise gedeutet werden. Zum Teil mögen sie durch die von Gause (4 [Seite 42]) selbst angegebenen Veränderungen der Prismenflächen liegen, die nach unseren Ergebnissen eine Folge ungleichmäßiger Kontraktionen (Dichtezunahme) bei beginnender Umwandlung (vielfach bei 900°) im normalen Zirkon sein könnten. Eine weitere Aufklärung dieser Zusammenhänge erhoffen wir von begonnenen Arbeiten des Herrn cand. min. A. Bauer, der uns schon bei diesen Arbeiten hier durch seine Dichtebestimmungen vielfach in dankenswerter Weise unterstützt hat.

**Einteilung der Zirkone.** Unsere Untersuchungsergebnisse der Beziehungen zwischen Dichte und Struktur der Zirkone lassen es als zweckmäßig erscheinen, die bisher gebräuchliche Einteilung der Zirkone nach I. Stevanović (11), die *a*-, *b*- und *c*-Zirkone vorwiegend auf Grund der beobachtbaren Dichte und dem optischen Verhalten unterscheidet, einer näheren Prüfung zu unterziehen.

Nach unseren Untersuchungen ist in jeder Beziehung eindeutig nur der normale Zirkon mit seinem tetragonalen Kristallgitter, der röntgenographischen Dichte 4,71 und der optischen Einachsigkeit mit hoher Doppelbrechung (etwa 0,059 für Na-Licht) wohl definiert.

Die spezifisch leichtesten Zirkone, die dem anderen Ende der Reihe



entsprechen, sind röntgenographisch isotropisierte Zirkone, jedoch nicht einheitlicher Natur. So sind vollständig amorphe Zirkone bekannt ( $Z_B$ -Zirkon dieser Abhandlung), andererseits solche, die bei annähernd gleicher Dichte mikrokristallines, kubisches  $ZrO_2$  neben amorphem  $SiO_2$  enthalten ( $Z_A$ -Zirkon). Dem inneren Aufbau entsprechend müßten diese leichtesten Zirkone der Dichte um 3,95 ein optisch isotropes Verhalten zeigen; es wird jedoch stets eine schwache einachsige Doppelbrechung beobachtet.

Diese Uneinheitlichkeit der leichten Zirkone überträgt sich auch auf die Zwischenglieder; die von uns bevorzugt betrachteten Erscheinungen der Dichteabnahme, des Röntgenbildes (Schärfe und Unschärfe desselben) und des optischen Verhaltens zeigen nur sehr lockere Beziehungen zueinander. Die Dichte gibt vielleicht in erster Linie Auskunft über den Gehalt an isotropisierter Substanz, das beobachtete Röntgenbild dagegen zeigt den Grad der Gitterstörung des noch vorhandenen kristallisierten  $ZrSiO_4$  an, und das optische Verhalten hängt von den verschiedenen inneren Spannungen im Zirkon ab. Hervorzuheben bleibt daher die Tatsache, daß eine der genannten Eigenschaften keinen Rückschluß auf die beiden anderen erlaubt; die folgende Zusammenstellung einiger weniger Beispiele verdeutlicht diese Darlegung.

Zirkon	Opt. Verh.	Dichte	Röntgenbild
Kern des Schichtzirkons	»b-Zirkon«	4,2	scharf
RZ — 4 (in 3)	»a-Zirkon«	4,15	sehr unscharf
RZ — 4 auf 900° erhitzt	»b-Zirkon«	4,4	sehr unscharf
Britisch Museum	?	4,0	scharf.

Die von Stevanović gegebene Zirkoneinteilung entbehrt daher jener Grundlagen, die für die von ihm vorgeschlagene Definition der *a*-, *b*- und *c*-Zirkone angenommen bzw. vorausgesetzt wurden; es wird sich deshalb der weitere Gebrauch der Gliederung der Zirkone nach Stevanović nicht mehr empfehlen, sondern es bleibt anzustreben, neben der Dichte und dem optischen Verhalten noch die Struktur der Zirkone als Charakteristikum anzuführen.

#### Zusammenfassung.

Die Untersuchung zweier Zirkone der Dichten 3,972 und 3,945 ergibt, daß der erstere aus amorphem  $SiO_2$  und kubisch mikrokristallinem  $ZrO_2$  besteht, während der zweite vollständig amorph ist; nach Erhitzen

auf  $900^\circ$  ist jedoch auch in diesem das  $ZrO_2$  kristallisiert. Die Dichte dieser leichtesten Zirkone stimmt mit der Dichte (3,9), wie sie sich für ein äquimolekulares Gemenge von Quarzglas und kubischem  $ZrO_2$  berechnen läßt, überein. Die Natur der leichten (isotropisierten) Zirkone ist somit aufgeklärt.

Es werden noch weitere Zirkone untersucht, die als Zwischenglieder zwischen dem normalen und dem vollständig zerfallenen Zirkon aufzufassen sind. Es zeigt sich, daß die Dichte, das Röntgenbild und das optische Verhalten weitgehend unabhängig voneinander sind; eine eindeutige Einordnung der Zirkone in eine Reihe ist daher nicht möglich. Erhitzungsversuche zeigen, daß auch hierbei die Änderung der genannten Eigenschaften sehr uneinheitlich ist. Die Dichtezunahme erfolgt hierbei um so leichter, je höher die Dichte bereits war.

Die Ursache der Isotropisierung wird erörtert und in Zusammenhang gebracht mit der Beobachtung von George und Lambert, daß geschmolzener und rasch abgekühlter Zirkon in ein Gemenge von  $SiO_2$ -Glas und kristallinem (hier monoklinem)  $ZrO_2$  zerfällt. Die naheliegende Annahme, daß auch die natürlichen leichten Zirkone durch Hitzeeinwirkung entstanden sind, bietet jedoch Schwierigkeiten.

Es wird die Einteilung der Zirkone besprochen und die von Stevanović vorgeschlagene als unbrauchbar dargelegt.

Der Deutschen Forschungsgemeinschaft sind die Verfasser für Bereitstellung von Mitteln für die röntgenographischen Untersuchungen zu Dank verpflichtet.

#### Literaturverzeichnis.

1. Anderson, B. W., Die physikalische Bestimmung der Edelsteine. Deutsche Goldschmiede-Ztg. **39** (1936) 15.
2. Chudoba, K., Die Licht- und Doppelbrechung der  $\alpha$ -Zirkone. Cbl. Mineral., Geol., Paläont. **1935**, 362–367.
3. Chudoba, K., und M. von Stackelberg, Dichte und Struktur des Zirkons. Z. Kristallogr. (A) **95** (1936) 230–246.
4. Gause, H., Optisches und thermo-optisches Verhalten der Zirkone im Dichtebereich von  $d\ 16/4/v = 3,996$  bis  $d\ 30/4/v = 4,696$ . Diss. Hamburg 1936.
5. Hintze, C., Handbuch der Mineralogie **1**. 1630 u. 1634.
6. George, H., und R. Lambert, Dissociation du zircon. C. R. Acad. Sci. Paris **204** (1937) 688–689.
7. Kostyleva, E. E., On the cause of specific weight divergences of zircons. Transactions of the Lomonossov Inst. of the Ac. of Sciences of the USSR. **7** (1936) 223–224.

8. Mügge, O., Über isotrop gewordene Kristalle. Cbl. Mineral., Geol., Paläont. 1922, S. 724–739.
9. Schloßmacher, K., Edelsteinkunde von M. Bauer. 3. Aufl. Leipzig 1932. S. 562.
10. Spencer, L. J., Irregularly developed crystals of zircon. Min. Mag. 14 (1907) 53–54.
11. Stevanović, S., Beiträge zur Kenntnis der Mineralien der Zirkongruppe. Z. Kristallogr. 37 (1903) 247–254.

Bonn, am 15. Juni 1937.

Eingegangen den 16. Juni 1937.

---

# Zur Dynamik der plastischen Verformung.

## Untersuchungen an Naphthalinkristallen.

Von Albert Kochendörfer, Stuttgart<sup>1)</sup>.

Inhaltsverzeichnis. § 1. Fragestellung. § 2. Die Herstellung von Naphthalin-Einkristallen. § 3. Orientierungsbestimmung. § 4. Gleitsysteme. § 5. Deformation durch Längsdehnung und Druck. § 6. Schiebegleitungsversuche. Einkittung der Kristalle. Apparatur. § 7. Beginn der Gleitung. Vergleich von Schiebegleitungs- und Längsdehnungsmessungen. § 8. Verfestigungskurven bei verschiedenen Zuggeschwindigkeiten. § 9. Vergleich von Zug- und Abgleitgeschwindigkeiten bei Schiebegleitung. § 10. Die Fließfläche  $u = F(\sigma, a)$ . § 11. Der zeitliche Verlauf des Fließens unter konstanter Spannung und bei stillstehendem Polanyiapparat. § 12. Einbau der Fließkurven in die aus den Kurven konstanter Gleitgeschwindigkeit aufgebaute Fläche  $u = F'(\sigma, a)$ . § 13. Größe des dynamischen Einflusses. § 14. Erholung von Naphthalinkristallen bei Zimmertemperatur. § 15. Die Verfestigungsfunktion  $\tau$ . Zusammenfassung. Literaturangaben.

### § 1. Fragestellung.

Die bisherigen Untersuchungen über die Dynamik des plastischen Verhaltens von Einkristallen erstrecken sich auf Metall- und Ionenkristalle. Die allgemeinen Ergebnisse sind: Die Feststellung kristallographisch bestimmter Gleitelemente, das Schmid'sche Schubspannungsgesetz für den Beginn der Gleitung und die Aussage, daß zur Aufrechterhaltung einer bestimmten Gleitgeschwindigkeit eine dauernde Steigerung der Schubspannung notwendig ist (Verfestigung). Organische Kristalle wurden unseres Wissens auf ihre plastische Verformbarkeit quantitativ noch nicht untersucht. Es bestand die Möglichkeit, daß ein Molekelgitter andere Verhältnisse zeigen würde, die vielleicht einen Einblick in das Wesen der Gleitung von einer bisher nicht bekannten Seite erlaubten. Das allgemeine Ziel dieser Arbeit war es, diese Frage zu untersuchen.

Naphthalin, dessen Struktur genau bekannt ist (1), schien uns hierfür besonders geeignet zu sein, da bei der ausgesprochen schichtartigen Anordnung der Moleküle in Schichten parallel (a b) (Fig. 1) gute Gleitung zu vermuten war, was sich in der Tat an Probekristallen bestätigte.

Die erste Aufgabe war es, Einkristalle, welche für quantitative Messungen geeignet waren, herzustellen. Das gelang nach dem in § 2 beschriebenen Verfahren.

1) Von der Abteilung f. Allg. Wiss. der Techn. Hochsch. Stuttgart genehmigte Dissertation.



Die Untersuchungen erstreckten sich sodann auf folgende Fragen:

1. Auffindung der vorhandenen Gleitsysteme.
2. Aufstellung der allgemeinen Gesetzmäßigkeiten des Gleitens.
3. Geschwindigkeitsabhängigkeit der Verfestigungskurven bei konstanter Gleitgeschwindigkeit.
4. Kann die Geschwindigkeitsabhängigkeit dieser Kurven als Wirkung der Erholung oder als Einfluß der Gleitgeschwindigkeit an sich erklärt werden?

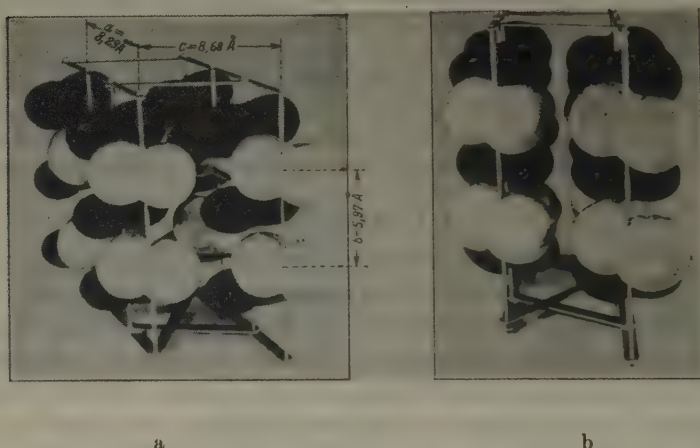


Fig. 1. Modell des Naphthalingitters. Raumgruppe  $C_{2h}^5$ , 2 Moleküle in der Grundzelle (in der Fig. schwarz und weiß) mit den Mittelpunktskoordinaten  $(0, 0, 0)$  und  $(\frac{1}{2}, \frac{1}{2}, 0)$ . a Anblick senkrecht zur Richtung c; b »Durchblick« in Richtung a.

## § 2. Die Herstellung von Naphthalin-Einkristallen.

Um Einkristalle für die Voruntersuchungen zu erhalten, wurde eine Methode der Züchtung aus der Schmelze angewandt, welche bei Nakken (2) beschrieben ist. Ein an ein Kupferstäbchen angeschmolzenes Einkristallstück wird in die Schmelze getaucht und das Stäbchen gekühlt, so daß der Kristall in die Schmelze hineinwächst. Einen ersten Impfkristall erhält man, indem man einfach an das Stäbchen ankrystallisieren läßt. Es bereitet keine Schwierigkeiten, Einkristalle von etwa 2 cm Durchmesser und 1 cm Höhe herzustellen. Wegen der schlechten Wärmeleitfähigkeit von Naphthalin ( $\lambda = 0.0009$  cal/Grad cm sec; zum Vergleich:  $\lambda$  Zinn 0,15,  $\lambda$  Kohle 0,0004 cal/Grad cm sec), bewirkt ein langsames Senken der Schmelze, daß der Kristall aus derselben herausgezogen wird, aber nicht nennenswert mehr in die Tiefe weiterwächst.

Bei vorsichtiger Behandlung konnten mit der Laubsäge aus diesen Kristallen Stücke beliebiger Orientierung herausgesägt werden, wobei aber oft unerwünschte Sprünge nach der Spaltebene auftraten. Auf diese Weise wurden die ersten Impfkristalle für das später angewandte Verfahren erhalten.

Zur beabsichtigten Untersuchung der plastischen Eigenschaften waren zylindrische Kristalle genügender Größe erwünscht. Zunächst wurde in verschiedenen Anordnungen versucht, ein Glasrohr mit angesetzter Kapillare zu verwenden, in welcher die Kristallisation beginnen sollte. Die Versuche führten nicht zum Ziel, da infolge der Unterkühlungserscheinungen sich in der ganzen Kapillare plötzlich viele Keime bildeten, welche zu einem Vielkristall Anlaß gaben.

Die folgende Anordnung hingegen (Fig. 2) erwies sich als brauchbar und lieferte einen guten Prozentsatz einwandfreier Kristalle, deren Orientierung auf etwa  $10^\circ$  vorherbestimmt werden konnte.

Zwei Glasrohre von 60 mm  $\varnothing$ , die durch einen Korkring von 6 mm Dicke (Isolationsschicht *J*) verbunden sind, bilden den Schmelzraum *S* bzw. den Kühlraum *K*. Durch die Isolationsschicht sind die Kristallisationsrohre (Glühröhrchen von 7,5 mm  $\varnothing$  und 85 mm Länge, mit angeschmolzenen dickeren Glasrohren) hindurchgeführt.

Das Prinzip des Herstellungsvorgangs ist folgendes: Zu einem bestimmten Zeitpunkt sei die Temperatur in beiden Räumen *S* und *K* gleich der Schmelztemperatur *T<sub>s</sub>* ( $= 80^\circ$ ) des Naphthalins und in *K* sei kristalliner (*Kr*), in *S* flüssiger (*Fl*) Zustand. Wird die Temperatur in *K* auf die Kühltemperatur *T<sub>k</sub>* erniedrigt, so wächst der Kristall mit einer Geschwindigkeit, welche durch die in der Zeiteinheit abgeführte Wärmemenge bestimmt ist. Ohne äußeren Eingriff würde die Kristallisation praktisch bald zum Stillstand kommen. Nun senken wir aber mit der optimalen Wachstums-

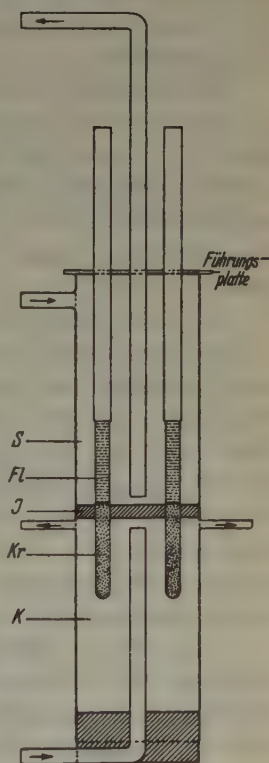


Fig. 2. Apparat zur Züchtung von Naphthalin-Einkristallen. An Stelle der verwendeten 12 Kristallisationsrohre sind nur zwei gezeichnet.

geschwindigkeit die Kristallisationsrohre durch die Isolationsschicht; dabei befindet sich die Kristalloberfläche immer an der oberen Fläche von  $J$ . Auf diese Weise wird die gesamte Kristallisationswärme nur durch den schon gebildeten Kristall entzogen, nicht aber durch Teile der Rohrwandungen der Schmelze. Diese Bedingung ist notwendig, da sich sonst störende Keime bilden. Im praktischen Falle muß man die Temperatur  $Ts'$  in  $S$  möglichst nahe an  $Ts$  nehmen, da sonst die Niveaufläche  $T = Ts$  (und damit die Kristalloberflächen) in die Isolationsschicht hineinverlegt wird und beim Verschieben der Rohre Teile der Rohrwandungen der Schmelzen Temperaturen  $T < Ts$  annehmen (Keimbildung). In demselben Sinne wirkt ein zu rasches Senken der Rohre. Unvermeidliche Störungen im praktischen Betrieb, welche diese Umstände zur Folge hatten, führten am häufigsten zu Fehlresultaten.

Zur Erzeugung der Temperaturen  $Ts'$  bzw.  $Tk$  in  $S$  bzw.  $K$  wurde das Wasser zweier Bäder durch Saugwirkung in gleichmäßigem Strom durch die Räume geleitet, zwei Pumpen schafften es wieder auf die oberen Niveaus. (Die Pfeile in Fig. 2 geben die Stromrichtung an.) Um das Verfahren lohnender zu gestalten, wurden 12 Kristallisationsrohre angeordnet, von denen in Fig. 1 der Übersichtlichkeit wegen nur zwei gezeichnet sind.

Zu Beginn wurde die Schmelze auf  $86^\circ$  überhitzt, um alle Keime zu beseitigen, dann langsam auf  $82^\circ$  (Schmelzraum) bzw.  $80,5^\circ$  (Kühlraum) abgekühlt und darauf in jedes Rohr ein auf  $76^\circ$  vorgewärmter Impfkristall geworfen und die Temperatur des Kühlwassers gesenkt. Dabei sollte von den Impfkristallen gerade soviel abschmelzen, daß sie die unteren abgerundeten Teile der Rohre ausfüllten, da sich sonst Nebenkeime bildeten, die im ungünstigsten Falle einen Kristall ganz durchsetzten. Aus diesem Grunde durften zu Beginn die Rohre nur wenig in die Bohrungen des Korks eingesetzt werden, und das Einwerfen der Impfkristalle mußte rasch geschehen.

Nach etwa 15 Minuten wurden die endgültigen Temperaturen einreguliert:  $Ts' = 80,2 \pm 0,1^\circ$ ,  $Tk = 62,5 \pm 0,5^\circ$ , und die Rohre alle 12 Minuten um einen Millimeter gesenkt. Diese Geschwindigkeit erwies sich am günstigsten. Für Kristalle von 6,5 cm Länge und 6,8 mm  $\varnothing$  betrug die Herstellungsdauer insgesamt etwa 15 Stunden. Durchschnittlich wurden 6–8 gute und 2–4 teilweise gute Kristalle erhalten. Mit Flußsäure, welche Naphthalin nicht angreift, wurde das Glas von den Kristallen abgelöst.

Bei etwa 50% der Kristalle war die Spaltfläche sehr gut, sonst

zeigte sie einen mehr oder weniger ausgeprägten Mosaikcharakter, ähnlich wie bei natürlichen Steinsalzkristallen.

Auf der Drehbank lassen sich die Kristalle bearbeiten; man erhält gute Stirnflächen, aber weniger gute Zylinderflächen. Sie müssen unter Verschuß aufbewahrt werden, da Naphthalin an freier Luft stark verdampft. Diese Eigenschaft bietet andererseits die Möglichkeit, ohne mechanische Beanspruchung eine Verringerung des Durchmessers zu erreichen, wobei man aber vorsichtig sein muß, da das Abdampfen leicht unregelmäßig geschieht.

Die Kristalle wurden numeriert:  $a, b$  bezeichnet Kristall  $b$  der Züchtung  $a$  und  $a, b$ ;  $c$  Versuchsstück  $c$  von Kristall  $a, b$ .

### § 3. Orientierungsbestimmung.

Naphthalin gehört der prismatischen Klasse des monoklinen Systems an. Es ist (3, 4)

$$a : b : c = 1,377 : 1 : 1,436. \quad \beta = 122^\circ 49'.$$

In optischer Hinsicht ist  $b = \beta^*$  ( $\alpha^* < \beta^* < \gamma^*$  die optischen Hauptachsen) für alle Farben, demgemäß ( $\alpha c$ ) die Ebene der optischen Achsen

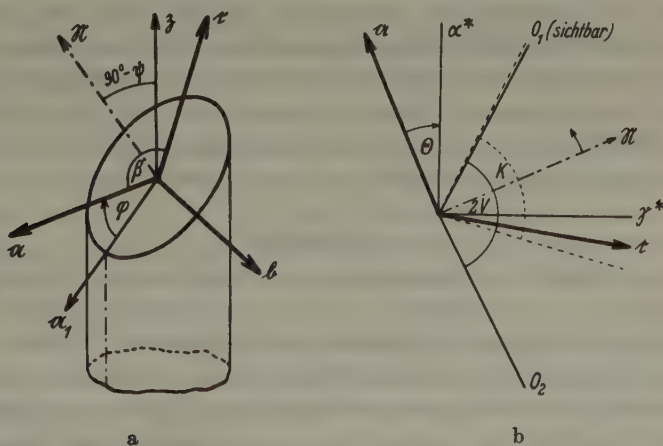


Fig. 3. Zur Orientierungsbestimmung. a Kristallstück mit angespaltener Ebene (ab). b Lage der optischen Hauptachsen  $\alpha^*$  und  $\gamma^*$  und der optischen Achsen  $O_1$  und  $O_2$  (Achsenwinkel  $2V$ ) in der Ebene (ac). Konoskopischer Winkel  $k = 84^\circ$ .

für alle Farben. Die Lage von  $\alpha^*$  und  $\gamma^*$  ist durch den Winkel  $\theta$  zwischen  $a$  und  $\alpha^*$  gegeben (Fig. 3b). Für  $\lambda = 5461 \text{ \AA}$  ist z. B.  $\theta = 23,2^\circ$ . Bei einer numerischen Apertur von 0,65 ist im konoskopischen Interferenzbild, senkrecht zu (ab) beobachtet, gerade noch ein Achsenbild sichtbar.



Auf Grund dieser Eigenschaften kann die Bestimmung der Orientierung leicht optisch geschehen. Nehmen wir die Achse des Kristalls  $\mathfrak{z}$  und die große Achse der Spaltellipse  $\alpha_1$  als Bezugsachsen, so sind die Neigung  $\psi$  der Spaltebene ( $\alpha\beta$ ) gegen  $\mathfrak{z}$  und das Azimut  $\varphi$  von  $\alpha$  gegen  $\alpha_1$  zu messen (Fig. 3a).  $\varphi$  oder  $180 - \varphi$  ist gleich dem Auslöschungswinkel bezgl.  $\alpha_1$  bei Beobachtung senkrecht zu ( $\alpha\beta$ ). Zu seiner Messung wurde auf einer Spaltfläche des Kristalls in einer Vorrichtung die kleine Ellipsenachse angerissen und hierauf eine dünne Scheibe mit diesem Anriß abgespalten. Zur eindeutigen Bestimmung von  $\varphi$  braucht man das konoskopische Bild. Fig. 3b stellt einen Schnitt durch die Ebene ( $\alpha\epsilon$ ) dar ( $\mathfrak{b}$  weist aus der Bildebene heraus). Man erkennt, daß man die Normale  $\mathfrak{N}$  zu ( $\alpha\beta$ ) in Richtung der sichtbaren optischen Achse  $O_1$  drehen muß, um sie in  $\alpha$  überzuführen. Im vorliegenden Falle waren die Verhältnisse so, daß  $\alpha$  vom Achsenbild in den dunklen Balken der konoskopischen Interferenzfigur hineinwies.

Bei Kristallen mit guter Spaltfläche war die Auslöschungslage scharf definiert. In diesen Fällen konnten die Winkel auf  $\pm 0,5^\circ$  gemessen werden. Kristalle, deren Spaltfläche Mosaikstruktur aufwies, bestanden häufig aus mehreren, äußerlich nicht erkennbaren Blöcken, die um  $1-4^\circ$  voneinander abweichende Auslöschungslagen zeigten. Daneben waren noch Kristalle mit undeutlicher Auslöschungslage vorhanden, die sich in der Güte der Spaltbarkeit und den plastischen Eigenschaften von den anderen Kristallen unterschieden (vgl. § 8).

Die Bestimmung der Winkel der kristallographischen Achsen und Ebenen gegen  $\mathfrak{z}$  erfolgte mit Hilfe des Wulffschen Netzes.

#### § 4. Gleitsysteme.

Anfangs wurde an Sprungstücken von Kristallen mit steiler Spaltebenenlage ( $\psi \sim 0^\circ$ ) festgestellt, daß eine Ebene durch  $\alpha$  Gleitebene ist, mit einer zu  $\alpha$  annähernd senkrechten Gleitrichtung; die Stücke ließen sich leicht biegen, wobei auf der Spaltebene Spuren parallel zu  $\alpha$  sichtbar wurden. Die Spuren auf der Mantelfläche lagen in Ebenen, die annähernd senkrecht zu ( $\alpha\beta$ ) verliefen, also nicht genau in Richtung der Ebene ( $\alpha\epsilon$ ). Es zeigte sich aber stets nur eine Schar von Spuren, so daß nicht eine zur Spiegelebene ( $\alpha\epsilon$ ) benachbarte Ebene Gleitebene sein konnte, da sonst die symmetrisch gelegene, gleichwertige Ebene eine weitere Schar von Gleitspuren hätte liefern müssen. Es würde daher die gleichzeitige Betätigung einer zweiten Gleitebene vermutet. Hierfür kam nur die Ebene ( $\alpha\beta$ ) in Frage, denn sonst hätten ebenfalls weitere Gleitspuren auftreten müssen. In der Tat zeigten Spaltstücke von Kristallen mit

querer Spaltebenenlage ( $\psi \sim 90^\circ$ ) gute Gleitfähigkeit nach der Spaltebene (ab) mit b als Gleitrichtung (Gleitsystem I).

Um (ac) als Gleitebene zu bestätigen, wurde auf ein Kristallstück, das mit der Spaltebene auf einer weichen Unterlage lag, eine Messerschneide mit leichtem Druck aufgesetzt; auf der Unterseite zeichnete sich, genau senkrecht unter dem oberen Einschnitt, eine scharfe Spur ab. Die Gleitrichtung ergab sich ebenfalls eindeutig, konnte aber nicht genau bestimmt werden. In der Symmetrieebene (ac) ist keine Richtung ausgezeichnet, so daß sich aus der Kristallsymmetrie kein Anhalt ergibt. Die Gleitrichtung liegt sicher annähernd senkrecht zu a. Die Senkrechte  $c'$  zu a selbst ist keine rationale Richtung; mit dem angegebenen Wert von  $\beta$  kommen ihr die Indizes  $[1; 0; 1,77 \dots]$  zu. Benachbarte Richtungen zu  $c'$  mit niedrigen Indizes sind  $[5, 0, 9]$  (Abweichung von  $c'$   $0,2^\circ$ );  $[1, 0, 2]$  ( $4,1^\circ$ );  $[4, 0, 7]$  ( $1,5^\circ$ ). Auf Grund der Tatsache, daß den anderen Gleitelementen kleine ganzzahlige Indizes zukommen, möchte man dies auch für diese Gleitrichtung annehmen, obwohl die Experimente, welche allerdings etwas grob sind, auf  $c'$  hinweisen. Eine Entscheidung darüber können Schiebegleitungsversuche bringen (vgl. § 7). Wir bezeichnen die Gleitrichtung mit  $c'$ , und das Gleitsystem ((ac),  $c'$ ) mit II.

Weitere Gleitsysteme wurden nicht gefunden. Die Versuche zeigten, daß die plastische Verformbarkeit des Naphthalins so gut ist wie die der Metalle.

Die in den Formeln für Längsdehnung auftretenden Winkel  $\chi$  und  $\lambda$  der Gleitebenen und Gleitrichtungen mit der Kristallachse sind für das Gleitsystem I:  $\chi = \psi$ ;  $\lambda = \angle(\beta b)$ , und für das Gleitsystem II:  $\chi = 90 - (\beta b)$ ,  $\lambda \cong 90 - \psi$ . Das für die wirkende Schubspannung maßgebende Produkt  $\sin \chi \cos \lambda$  ist also für beide Gleitsysteme (annähernd) gleich.

### § 5. Deformation durch Längsdehnung und Druck.

Die Versuche bezweckten die Aufstellung der Gesetzmäßigkeiten des Gleitens. Infolge der weiter unten mitgeteilten experimentellen Schwierigkeiten konnte das Ziel nur teilweise erreicht werden (Angabe des wirksamen Gleitsystems, Schmid'sches Schubspannungsgesetz). Die Anwendung der Schiebegleitung (§§ 6ff.) gestattete eine vollständige Lösung des Problems (Verfestigungskurven, Einzelfragen).

#### a) Befestigung der Kristalle für Längsdehnungsmessungen.

Es war nicht einfach, eine zuverlässige Befestigung der Kristalle für Längsdehnungsmessungen zu erhalten. Ein Einspannen in Zangen

ist nicht möglich, da die Kristalle zerstört werden. Warme Kitten können wegen des niedrigen Schmelzpunktes von Naphthalin nicht verwendet werden, ebenso nicht wasserlösliche kalte Kitten und Leime, da sie kein Haftvermögen an Naphthalin zeigen. Es bleiben somit nur Kitten mit organischen Lösungsmitteln übrig.

Brauchbar ist Kohäsan (hergestellt von der I. G. Farbenindustrie)<sup>1)</sup>, für das, bis auf Alkohol, alle gebräuchlichen Lösungsmittel zu verwenden sind. Bei der Einkittung wird etwas vom Kristall abgelöst und so eine gute Verbindung mit dem Kitt hergestellt. Es ist zweckmäßig, dem Kohäsan etwas Talkum zuzusetzen, um ein zu starkes Schrumpfen beim Trocknen zu verhindern, das leicht Risse im Kristall verursacht.



Fig. 4.  
Einkittung der  
Kristalle für  
Längsdehnung.

Fig. 4 zeigt, wie die Kristalle in die Fassungen eingekittet wurden. In die Ausbohrung der Fassungen wurde etwas Kohäsan gegeben und in einer Vorrichtung der Kristall zentrisch eingesetzt. Nach einigen Stunden konnte er aus der Vorrichtung genommen werden. An einem mäßig warmen Orte trocknete der Kitt in einigen Tagen; durch Verdampfen des Naphthalins nahm dabei der Durchmesser des Kristalls an den freien Stellen von 6,8 auf etwa 5 mm ab, wodurch die Festigkeit der Einkittung relativ erhöht wurde. Trotzdem blieb die Einkittsstelle empfindlich: es trat an ihr häufig frühzeitig Bruch ein. Die Länge der Kristalle betrug 30–50 mm.

#### b) Längsdehnungsversuche.

Zu den Messungen wurde die bei Bausch (5) beschriebene Apparatur, welche im Prinzip einen Polanyiapparat darstellt, verwandt. Die Bohrungen der Befestigungsvorrichtungen und die Kristallfassungen (Fig. 4) waren etwas konisch, so daß eine zentrische Einspannung der Kristalle erhalten wurde.

Die Versuche lieferten keine reichlichen Ergebnisse, da die bei der Biegegleitung auftretenden Drehmomente bald zum Bruch längs der Spaltfläche in der Nähe der Einspannung führten. Die Oberfläche der gegleiteten Kristalle zeigte keine Gleitspuren. Die Gleitung fand demnach sehr gleichmäßig statt; trotzdem war die Größe der Abgleitung längs der Kristalle veränderlich und nahm von den Enden nach der Mitte hin stetig zu. Diese ungleichmäßige Abgleitung ist wohl darauf

<sup>1)</sup> Herrn Dr. H. Finkelstein von der I. G. Farbenindustrie in Ürdingen sei für freundliche Beratung in der Einkittungsfrage bestens gedankt.

zurückzuführen, daß der Durchmesser der Kristalle im Verhältnis zu ihrer Länge zu groß war und dadurch die inhomogene Zone in der Nähe der Einspannungen sehr weit reichte. Als die Schiebegleitungsversuche gute Ergebnisse lieferten, wurden keine weiteren Längsdehnungsmessungen mehr angestellt. Die zusätzlichen Normalspannungen auf die Spaltebene in der Nähe der Einspannungen würden auch bei günstigeren Kristalldimensionen frühzeitig zum Bruch führen.

Bei günstiger Lage der Gleitelemente konnten in der Mitte der Kristalle Abgleitungen bis zu 2% erreicht werden, während die Gesamtdehnung etwa 30% betrug. Bei ungünstiger Lage der Gleitelemente trat Bruch schon nach ganz geringen Dehnungen auf. Fig. 5 zeigt einen gegleitenen, ursprünglich zylindrischen Kristall, der zum Band abgeflacht ist.

Innerhalb der Meßgenauigkeit ergab sich, daß die aus dem kleinsten Querschnitt berechnete Endlage der Spaltebene (a b) unter der Annahme, daß das Gleitsystem I wirksam war, mit der beobachteten Endlage übereinstimmte. Bei Kristall 11,1 z. B. waren die Meßwerte: Ausgangsquerschnitt  $q_0 = 23,2 \text{ mm}^2$ , Endquerschnitt  $q = 10,2 \text{ mm}^2$ , Anfangsneigung der Spaltebene  $\psi_0 = 48,2^\circ$  Endneigung  $\psi = 17,5^\circ$ . Nach der Formel  $q_0/q = l/l_0 = \sin \psi_0 / \sin \psi$  berechnete Endneigung  $= 19^\circ$ .

Das Gleitsystem II tritt also bei Längsdehnung bis zu Abgleitungen der Größenordnung 2 nicht (oder nicht wesentlich) in Tätigkeit.

Über weitere Ergebnisse (Streckgrenze, Bruchfestigkeit) wird in § 7, im Zusammenhang mit den Ergebnissen bei Schiebegleitung, berichtet.

### c) Druckversuche.

In der Hoffnung, bessere Ergebnisse zu erzielen, wurden Druckversuche angestellt, aber auch ohne den erwarteten Erfolg.

Taylor (6) hat die Bedingungen für eine homogene Stauchung aufgestellt. Es ist insbesondere wesentlich, daß zwischen den Auflageflächen der Druckstempel und den Kristalloberflächen keine Reibung auftritt. Bei Metallen kann dies durch sorgfältige Schmierung erreicht werden. Bei Naphthalin ergeben sich Schwierigkeiten, da es in allen Schmierfetten gut löslich ist und außerdem infolge seiner Weichheit eine nicht zu vernachlässigende Menge Naphthalin an den Druckflächen haften bleibt.

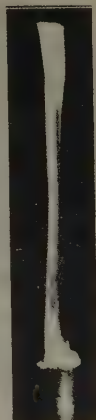


Fig. 5.  
Gegleitener  
Kristall bei  
Längsdeh-  
nung.



Die Deformation war zwar bis zu Stauchungen von 60% homogen, aber eine eindeutige Beziehung zwischen Last und Deformation war nicht vorhanden.

Aus den Lagen der Spaltebene konnte festgestellt werden, daß auch beim Stauchversuch nur das Gleitsystem I wirksam ist. Man hat hier die empfindliche Bedingung, daß  $\varphi$  (Azimut von  $a$  in der Spaltebene  $(ab)$ ) sich nicht ändern darf, wenn nur die Ebene  $(ab)$  gleitet (6, 7). Bei Kristall 16,6 waren die Meßwerte:  $\psi_0 = 5,5^\circ$ ,  $\varphi = 1^\circ$ , Ausgangshöhe  $d_0 = 2,6$  mm; Endwerte:  $\psi = 59,5^\circ$  bis  $62^\circ$ ,  $\varphi = 0,6^\circ$ ,  $d = 1,25$  mm. Die Berechnung nach der Formel  $d/d_0 = \cos \psi / \cos \psi_0$  ergibt  $\psi = 61,25^\circ$ . Es war sehr schwierig, gute Spaltstücke zu erhalten, die eine Ausmessung erlaubten.

Hat ein Kristall keine Möglichkeit, einer wirkenden Kraft durch plastische Deformation nachzugeben ( $\psi_0 = 0^\circ, 90^\circ$ ), so erweist er sich als sehr spröde und wird erst durch sehr große Kräfte verändert, welche ihn zu kleinen Kristallstücken zertrümmern. Spaltstücke, welche mit der Spaltebene auflagen ( $\psi = 90^\circ$ ), zeigten manchmal bei einer Belastung von etwa  $1,5 \text{ kg/mm}^2$  merkliches Gleiten (die kritische Schubspannung für das Gleitsystem I ist von der Größenordnung  $10 \text{ g/mm}^2$ !) nach einer Ebene durch  $b$ , vermutlich  $(bc)$ , doch waren bereits größere Inhomogenitäten und Zerstörungen damit verbunden, so daß eine genaue Bestimmung der Gleitebene nicht möglich war.

Diese Anisotropie der Kohäsionseigenschaften tritt bei allen Kristallen unmittelbar in Erscheinung: Je nach der Orientierung sind sie biegsam oder spröde und zerbrechlich (mit glasigem Bruch); stets ist die Neigung zu Sprüngen nach der Spaltebene vorhanden.

## § 6. Schiebegleitungsversuche.

### Einkittung der Kristalle und Apparat.

Die erwähnten Schwierigkeiten bei Längsdehnungen (frühzeitiger Bruch infolge Biegegleitung) und Stauchungen (Haften an den Druckflächen) treten bei Schiebegleitung nicht auf. Diese wird verwirklicht, wenn die äußeren Zugkräfte nur Schubspannungen in der Gleitebene parallel zur Gleitrichtung (bzw. zu einer Gleitrichtung) hervorrufen. Sie wurde bereits von Bausch (5) bei Zinnkristallen angewandt.

Wegen des niedrigen Schmelzpunktes von Naphthalin machte es einige Mühe, den richtigen Kitt zu finden, um eine feste Einkittung zu erzielen, ohne die Gleitschicht zu schädigen. Schließlich erwies sich Naphthalin selbst als geeignet. Die Fassungen (vgl. Fig. 10.) wurden wie bei Bausch (Fig. 2, S. 481) in Ringhalter gesetzt, die mit einer

Gradeinteilung versehen waren, so daß jede gewünschte Richtung in der Gleitebene in die Zugrichtung gelegt werden konnte.

Besonders einfach gestaltet sich die Untersuchung des Gleitsystems I. Die Gleitebene ist die Spaltebene ( $\alpha b$ ) und die von einem Kristall abgespaltenen Versuchsstücke können leicht in der richtigen Lage eingekittet werden.

Zum Einkitten wurde der Kristall in die Bohrung eines Messingstücks gebracht, so daß die notwendige Länge überstand, dann unter Zwischenlage eines genau passenden Papierringes die Fassung aufgesetzt und die Vorrichtung auf  $60^\circ$  erwärmt. Aus einem gebogenen Glasrohr mit ausgezogener Spitze wurde geschmolzenes Naphthalin in die Fuge zwischen Kristall und Fassung eingegossen, nachdem sich an der Glaswand die ersten größeren Keime gebildet hatten. Die Verbindung war dann gut, ohne daß unterhalb des Papierrings noch vom Kristall abschmolz.

Der Abstand zwischen den beiden Fassungen wurde durch Einlegen von 1 mm dicken Messingplättchen hergestellt. Nach Entfernung der Papierringe betrug die Dicke der Gleitschicht 1,04 mm.

Es wurden nur Kristalle mit querer Spaltebenenlage ( $\psi > 75^\circ$ ) verwandt, da diese auf die beschriebene Weise ohne besondere Zusatzvorrichtungen eingekittet werden konnten. Sie hatten den Nachteil, besonders stark zu Sprüngen nach der Spaltfläche zu neigen, so daß sie meist nur teilweise zu verwenden waren. Durchschnittlich ergab ein Kristall 5 Versuchsstücke (Höchstzahl 9) von etwa 7 mm Länge.

Zur Untersuchung des Gleitsystems II sind besondere Vorrichtungen notwendig, um die Gleitebene ( $\alpha c$ ) in der richtigen Lage einkitten zu können. (Vgl. Bausch, S. 481.) Die Herstellung dieser Vorrichtungen erfordert einen erheblichen Zeitaufwand. Außerdem darf man große Abgleitungen nicht erwarten, da die Spaltebene in diesem Fall normal zur Zugrichtung liegt, und deshalb bald Bruch eintreten wird. Wir beschränkten daher unsere Versuche auf die Untersuchung der Schiebegleitung in der Ebene ( $\alpha b$ ).

Die verwandte Apparatur war dieselbe wie bei den Längsdehnungsmessungen (Polanyiapparat). Sie wurde durch Verwendung zweier Lichtzeiger für Filmregistrierung eingerichtet: Einer gab durch Reflexion an dem Spiegel der Feder die Spannungskurve; der andere ging über einen feststehenden Spiegel und wurde durch ein mit dem Antriebsrad verbundenes Schaltwerk für die Dauer von  $\frac{1}{10}$  mm Senkung der Zugspindel periodisch ein- und ausgeschaltet. Es waren so alle notwendigen Daten für die Auswertung einer Messung auf dem Film. Die Filmtrommel wurde durch einen Synchronmotor angetrieben, so daß der Filmweg ein genaues Maß für die Zeit war.

Bei der verwendeten Feder ergab eine Belastung von 1 kg eine Durchbiegung der Feder von 0,31 mm und einen Skalenausschlag auf dem Film von 48 mm. Die höchste Last bei den Gleitversuchen betrug 2 kg bei einem Kristalldurchmesser von etwa 6,8 mm.

Die Einkittung erwies sich als hinreichend fest. Bei einem Kristall, der in Richtung  $a$  beansprucht wurde, erfolgte in dem Bereich von 2 kg nur die Federdurchbiegung und erst danach trat eine geringe bleibende Verformung ein; bei etwa 4 kg Belastung erfolgte Bruch nach der Spaltfläche.

Die Schiebegleitungsversuche wurden bei verschiedenen Zuggeschwindigkeiten des Polanyiapparates ausgeführt. Bezeichnen wir eine Geschwindigkeit von 3,3 mm Senkung der Zugspindel/Stunde als Einheit, so waren die angewandten Geschwindigkeiten  $g$ :  $\frac{1}{6}$ ; 1; 2; 5 und 25. Bei  $g = 25$  konnten keine größeren Abgleitungen erreicht werden, da die Kristalle bald längs der Spaltebenen Risse bekamen, die ein sofortiges Absinken der Spannung zur Folge hatten und auch bald zum Bruch führten. Aus diesem Grunde wurden höhere Geschwindigkeiten nicht angewandt.

Alle Versuche wurden bei Zimmertemperatur ausgeführt.

#### § 7. a) Beginn der Gleitung. Vergleich von Schiebegleitungs- und Längsdehnungsmessungen. Schmid'sches Schubspannungsgesetz.

Die Streckgrenze war bei Schiebegleitungs- und Längsdehnungsmessungen durch einen Knick der Registrierkurve eindeutig bestimmt.

Durch Schiebegleitung wurde zunächst festgestellt, daß in (ab) neben  $b$  keine weiteren Gleitrichtungen vorhanden sind. Wirkt unter einem Winkel  $\alpha$  gegen  $b$  eine Schubspannung  $\sigma$ , so ist ihre wirksame Komponente unter der Annahme, daß  $b$  Gleitrichtung bleibt:  $\sigma_b = \sigma \cos \alpha$ . Kristall 2,1; 6 wurde nacheinander unter verschiedenen Winkeln  $\alpha$  in den Halter eingespannt und jeweils nur kurz über die Anfangsschubspannung  $\sigma_0$  hinaus verformt. Bis  $\alpha = 65^\circ$  ergab sich gute Übereinstimmung der berechneten und gemessenen Werte (Tabelle I; als Maß für die Schubspannung ist die Höhe der Registrierkurven in cm angegeben). Für  $\alpha = 80^\circ$  und  $90^\circ$  zeigten die Registrierkurven bei den angegebenen Schubspannungswerten einen schwachen Knick; die Gleitfähigkeit in dieser Umgebung war aber nicht nennenswert und wurde nicht näher untersucht.

Bei einer Zugrichtung von  $4^\circ$  gegen  $b$  fand die Gleitung bei Kristall 1,6; 2 bis zur Abgleitung 5, bei welcher Bruch eintrat, in Richtung  $b$  statt. Auf diese Weise erlaubt die Schiebegleitung die Bestimmung einer

Tabelle I. Abhängigkeit der Anfangsschubspannung  $\sigma_0$  von der Zugrichtung in der Gleitebene (ab).

$\alpha$	0°	5°	5°	25°	25°	45°	65°	80°	90°
$\sigma_0$ , in cm beob.	2,12	2,68	2,88	3,19	3,39	4,64	7,2—8	9,36	10,4
$\sigma_0$ , in cm ber.	—	2,68	2,88	3,26	3,4	4,74	8,2	24,2	$\infty$

Gleitrichtung und dürfte auch über die Gleitrichtung des Systems II, das bei Längsdehnung und Stauchung nicht wirksam wird, Aufklärung geben. (Wurde von uns nicht untersucht.)

Bei allen folgenden Schiebegleitungsversuchen wurden die Kristalle so eingespannt, daß die Schubspannung in Richtung b wirkte.

#### Kritische Schubspannung bei Schiebegleitung.

Die kritische Schubspannung  $\sigma_0$  zeigte bei ein und derselben Zuggeschwindigkeit für die verschiedenen Kristalle Schwankungen bis zu 10%. Im Mittel ergab sich für  $\sigma_0$  eine schwache Abhängigkeit von der Geschwindigkeit, die in Tabelle II angegeben ist.

Tabelle II. Geschwindigkeitsabhängigkeit der kritischen Schubspannung  $\sigma_0$  bei Schiebegleitung.

$g$	$\frac{1}{5}$	1	5	25
$\sigma_0$ in g/mm <sup>2</sup>	12	12,7	13	14,4

Mittlerer Fehler:  $\pm 0,3$  g/mm<sup>2</sup>.

#### Schmidsches Schubspannungsgesetz.

Zum Vergleich sind die Werte der kritischen Schubspannung, die bei Längsdehnungsmessungen erhalten wurden, in Tabelle III zusammengestellt. Angegeben sind die Winkel  $\psi$  und  $\lambda$  der Gleitelemente des Systems I mit der Zugrichtung, sowie der reziproke Wert  $\mu$  von  $\sin \psi \cdot \cos \lambda$ , und die damit berechneten kritischen Schubspannungen  $\sigma_0$ . Die Antriebsgeschwindigkeit betrug  $g = 5$ .

Tabelle III. Kritische Schubspannung  $\sigma_0$  bei Längsdehnung für verschiedene Kristallorientierungen.

Kristall Nr.	11,3	11,1	11,4	14,6	14,9	11,9	13,2	14,4	11,2
$\psi$	42,8°	48,2°	49°	45,8°	46,8°	49,6°	36,2°	37,5°	30°
$\lambda$	42,8°	48,5°	49,5°	47°	48°	50°	37°	40°	31°
$\mu$	2,00	2,02	2,06	2,06	2,08	2,06	2,13	2,16	2,34
$\sigma_0$ in g/mm <sup>2</sup>	9,4	8,9	(13,9)	11,4	7,8	11,5	8,9	8,8	9,5

18\*



Kristall Nr.	17,6	17,1	16,5	18,5	18,7	13,5
$\psi$	21,5°	17°	13,2°	12,5°	10,5°	9,3°
$\lambda$	25°	30°	13,5°	38°	36°	34°
$\mu$	3,01	3,95	4,5	5,9	6,78	7,48
$\sigma_0$ in g/mm <sup>2</sup>	8,5	7,01	(5,55)	9,75	10,18	9,1

Im Mittel:  $\sigma_0 = 9,3 \pm 0,35$  g/mm<sup>2</sup>.

Die Werte für die Kristalle 11,4 und 16,5 fallen heraus. Bei Kristall 16,5 besteht die Möglichkeit, daß er bereits einen Sprung hatte, denn er brach direkt nach der Streckgrenze, obwohl nach seinem Wert von  $\mu$  eine größere Abgleitung hätte eintreten müssen.

Das Schmidtsche Schubspannungsgesetz ist befriedigend erfüllt. Man kann daraus aber nicht ersehen, welches Gleitsystem wirksam war, da  $\mu$  für beide Systeme denselben Wert besitzt.

Bemerkenswert ist, daß die kritische Schubspannung bei Schiebegleitung um etwa 30% höher liegt als bei Längsdehnung. Bausch (5) hat bei Zinnkristallen einen um 7,4% höheren Wert festgestellt. Eine Erklärung für diese Tatsache kann nicht angegeben werden.

#### b) Bruchfestigkeit bei sprödem Bruch.

##### Reißverfestigung bei Schiebegleitung.

Bei Kristallen mit  $\mu \geq 20$  trat Bruch ohne bedeutende vorhergehende Verformung, häufig auch im rein elastischen Gebiet ein. Im Falle  $\psi \sim 0$  lag die Bruchfläche quer zur Kristallachse und hatte glasiges Aussehen. In Tabelle IV sind die Bruchfestigkeiten solcher Kristalle angegeben.

Tabelle IV. Bruchfestigkeit  $S$  bei glasigem Bruch.

Kristall Nr.	17,7	17,8	17,5	18,1	20,8
$\psi$	2,8°	3,2°	3,9°	2,8°	5,5°
$\lambda$	2,8°	9,0°	7,8°	43°	66°
$S$ in g/mm <sup>2</sup>	204,5	207	210	262	216,5

Hierzu ist zu bemerken: Der Querschnitt der Kristalle war verkleinert gegenüber dem Querschnitt in den Fassungen (vgl. § 5a). Viele Kristalle brachen in den Fassungen, schon bei Belastungen von 100 bis 150 g/mm<sup>2</sup>, oder in der Nähe der Fassungen an Stellen großen Querschnitts, so daß nicht die Bruchfestigkeit gemessen wurde; in diesen Fällen betrug die Endlast ungefähr 200 g/mm<sup>2</sup>. In Tabelle IV wurden nur solche Kristalle berücksichtigt, bei denen der Bruch nicht an Stellen größeren Querschnitts eintrat.

Bei  $\lambda = 0$ , d. h. querer Lage der Ebene ( $\alpha c$ ), ist ein Minimum der Bruchfestigkeit vorhanden. Dies entspricht dem allgemeinen Befund, daß nach dieser Ebene eine andeutungsweise Spaltbarkeit besteht.

Bei der Schiebegleitung beendet nicht ein Abschiebebruch nach der Gleitebene den Gleitvorgang, sondern Bruch nach der Ebene ( $\alpha c$ ), welche normal zur Zugrichtung liegt. Der Bruchquerschnitt ist leicht zu berechnen. Fig. 6 zeigt einen Längsschnitt durch einen gegleiteten Kristall. Wir nehmen den Querschnitt durch die Spaltebene = Gleitebene als kreisförmig an (diese Beschränkung ist für das Ergebnis ohne Bedeutung):

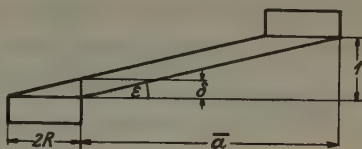


Fig. 6. Längsschnitt durch einen gegleiteten Kristall bei Schiebegleitung.

$q_{(\alpha b)} = R^2 \cdot \pi$ . Die Bruchfläche ist eine Ellipse mit den doppelten Achsen  $\delta$  und  $2R$ :  $q_{(\alpha c)} = R\delta\pi/2$ . Aus Fig. 5 ersieht man, daß gilt:  $\tan \varepsilon = 1/\bar{a} = \delta/2R$  ( $\bar{a}$  Endabgleitung), also  $q_{(\alpha c)} = R^2\pi/\bar{a} = q_{(\alpha b)}/\bar{a}$ .  $\bar{\sigma} = \bar{L}/q_{(\alpha b)}$  ( $\bar{L}$  Endlast) ist die Endschubspannung, man erhält daraus die Bruchfestigkeit durch Multiplikation mit der Endabgleitung  $\bar{a}$ .

Für die Kristalle 1,6; 4 und 2,4; 1, für welche die größten Endabgleitungen erhalten wurden (vgl. § 8), ergaben sich die Werte von Tabelle V. Die Antriebsgeschwindigkeiten waren  $g = 1$  bzw. 5. Ein

Tabelle V. Bruchverfestigung durch Schiebegleitung bei Bruch durch ( $\alpha c$ ).

Kristall Nr.	1,6; 4	2,4; 1
$g$	5	1
$\bar{a}$	7,8	13,3
$\bar{\sigma}$ in g/mm <sup>2</sup>	49,1	44,9
$S$ in g/mm <sup>2</sup>	383	597

Vergleich der Werte der Tabellen IV und V zeigt, daß die Gleitung eine bedeutende Bruchverfestigung bewirkte.

In den Fällen, wo die Kristalle beim Reißen nicht zerstört wurden, konnte  $\delta$  gemessen werden; diese Werte stimmten bis auf 3% mit den aus den Endabgleitungen berechneten Werten  $\delta = 2R/\bar{a}$  überein.

## § 8. Verfestigungskurven bei verschiedenen Zuggeschwindigkeiten.

Die Verfestigungskurven bei verschiedenen Zuggeschwindigkeiten  $g$  des Polanyiapparats sind in den Fig. 7 und 8 dargestellt. Fig. 7 zeigt die gemessenen Einzelkurven der am besten gegleiteten Kristalle, die

weiterhin als Richtkurven dienen sollen; die numerischen Angaben hierfür enthält Tabelle VI. Wie schon erwähnt wurde (§ 6) traten bei  $g = 25$  nach geringen Ableitungen Risse auf, die den Gleitvorgang störten; für diese Geschwindigkeit wurde daher eine mittlere Richtkurve aus den gemessenen Kurven gebildet.

Tabelle VI. Schiebegleitung nach (a b) und b. Meßwerte der Richtkurven für verschiedene Antriebsgeschwindigkeiten  $g$  des Polanyiapparats.

Ableitung	0	0,5	3	8	10	13,3	Kristall Nr.	$g$
Schubspannung in $\text{g/mm}^2$	12	16,1	21,6	27,8	29,2	—	2,4; 4	$\frac{1}{5}$
	12,8	18,5	26,8	36,5	40	45	2,4; 1	1
	12,9	19,7	31,5	43,9	—	—	2,4; 5	2
	13	20,8	34,9	50	—	—	1,6; 4	5
	14,4	23,3	38,6	—	—	—	{ Mittlere Kurve }	25

In Fig. 8 sind zur Übersicht über die Streubereiche weitere Einzelkurven für die Geschwindigkeiten 1,5 und 25 eingezeichnet, sowie die Richtkurven aus Fig. 7. (Dicker ausgezogen.)

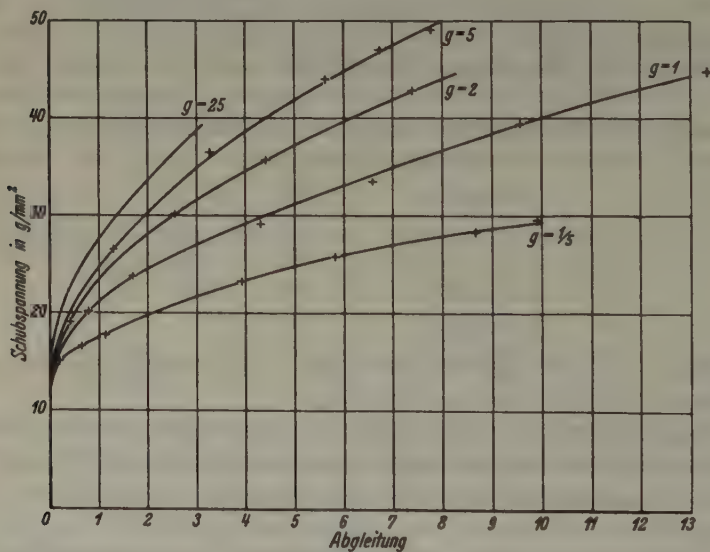


Fig. 7.

Geschwindigkeitsabhängigkeit der Verfestigungskurven von Naphthalin bei Schiebegleitung.  $g = 1$  entspricht einer Zuggeschwindigkeit des Polanyiapparats von 3,3 mm/h. Dicke der gleitenden Schicht 1,04 mm. + Meßpunkte.

Für  $g = 1$  ist die Streuung verhältnismäßig groß, im Mittel wird sie aber wesentlich kleiner, da die Verfestigungskurven der übrigen untersuchten Kristalle, die in Fig. 8 nicht eingezeichnet sind, sehr nahe an der Richtkurve verlaufen.

Für Versuchsstücke desselben Kristalls fallen die Verfestigungskurven innerhalb der Meßgenauigkeit zusammen (außer für  $g = 25$ ), zeigen also bestimmte Abweichungen von den Richtkurven in gleicher Weise.

Auffallend ist bei Kristall 1,12; 1 die Unstetigkeit bei der Abgleitung 1,5. Es ist möglich, daß für kurze Zeit nur eine dünne Gleitlamelle zur Betätigung kam und infolge der dadurch bedingten großen Gleitgeschwindigkeit die Spannung rasch

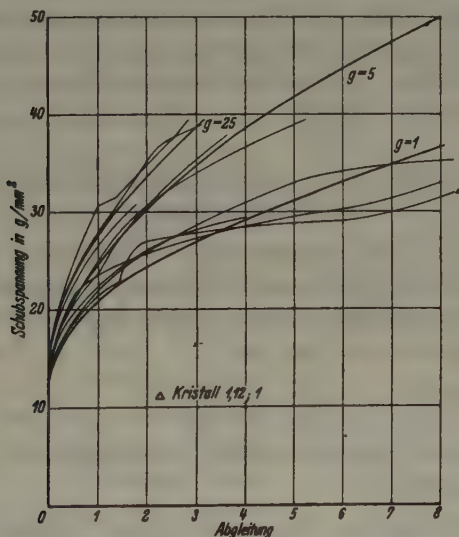


Fig. 8. Streubereiche der Verfestigungskurven.

anstieg, bis nach einer bestimmten Spannungszunahme die Hemmung überwunden wurde und das Gleiten allmählich den ganzen Kristall erfaßte. Allgemein zeigt sich, daß Kurven, die zu Beginn steiler ansteigen als die zugehörigen Richtkurven, früher oder später einen schwächeren Anstieg als diese annehmen und schließlich unterhalb der Richtkurven verlaufen. Unserer Ansicht nach sind hier dieselben Vorgänge bestimmend, wie oben bei Kristall 1,12; 1, nur daß sie dort besonders ausgeprägt in Erscheinung treten (vgl. Orowan (8)), Z. K. III<sup>1</sup>). Die Übereinstimmung der Verfestigungskurven von Versuchsstücken desselben Kristalls läßt darauf schließen, daß individuelle Wachstumsverhältnisse der Kristalle hierfür maßgebend sind.

1) Die Arbeiten von Orowan, Zur Kristallplastizität werden als Z. K. I–V zitiert.



Einige »harter« Kristalle wiesen Verfestigungsgrade auf, die wesentlich höher waren (30–60%) als die der normalen »weichen« Kristalle. Auch hinsichtlich der Güte der Spaltbarkeit und der Auslöschung zeigten sie Besonderheiten (vgl. § 3). Bei den weichen Kristallen genügte ein sanfter Druck mit der Rasierklinge, um sie zu spalten; der Vorgang pflanzte sich von der Ansatzstelle aus stetig fort. Die Spaltfläche zeigte eine leichte Stufenbildung mit gut ausgeprägter Längsrichtung der Stufen parallel zu  $a$ . Bei den harten Kristallen war ein stärkerer Druck notwendig, um sie zu spalten; sie schienen plötzlich spröde zu springen. Die Stufenbildung war auch noch vorhanden, die Längsrichtung der Stufen streute aber mehr oder weniger um die Richtung  $a$ ; daneben traten noch Furchen mit kristallographisch unbestimmter Lage auf, die manchmal ihren Ursprung in einem Spiegel an der Ansatzstelle der Klinge hatten, von dem sie strahlenförmig ausgingen. Diese Kristalle wurden in Fig. 8 nicht berücksichtigt.

Auf Grund der bisherigen Ergebnisse stellen wir fest, daß die allgemeinen Gesetzmäßigkeiten des Gleitens bei Naphthalinkristallen (und vermutlich bei andern organischen Kristallen) dieselben sind, wie bei den bisher untersuchten Metall- und Ionenkristallen.

### § 9. Vergleich der Zug- und Abgleitgeschwindigkeiten bei Schiebegleitung.

Die Dehnungsgeschwindigkeit  $g'$  der Kristalle ist beim Polanyiapparat gleich der Differenz der Zuggeschwindigkeit  $g$  und der Geschwindigkeit der Federdurchbiegung. Die Federdurchbiegung selbst hängt von der Last  $L$  ab. Man hat

$$g' = g - \frac{dL}{dt}/f. \quad (1)$$

Die Federkonstante  $f$  gibt die Last an, bei welcher sich die Feder um eine Einheit durchbiegt.

Bei Schiebegleitung ist die makroskopische Gleitgeschwindigkeit  $u$  proportional der Dehnungsgeschwindigkeit  $g'$ , und die Schubspannung  $\sigma$  proportional der Last  $L$ :

$$u = g'/d; \quad \sigma = L/q \quad (2)$$

( $d$  Dicke der Gleitschicht,  $q$  Inhalt der gleitenden Fläche). Aus (1) und (2) ergibt sich

$$u = g/d - \frac{d\sigma}{dt}/f'; \quad f' = fd/q, \quad (3)$$

wo die relative Federkonstante  $f'$  die Schubspannung angibt, bei welcher die Federdurchbiegung der Abgleitung 1 entspricht.

Für die von uns verwandte Feder ist  $f = 3,2$  kg/mm. Dieser Wert ist für alle Zuggeschwindigkeiten, bis auf einen gewissen Anfangsbereich der Deformation, groß gegenüber den Werten der zeitlichen Änderung

der Last, der Einfluß der Federdurchbiegung also gering. Für die Richtkurve  $g = 5$  (1) ergibt sich z. B., daß die Dehnungsgeschwindigkeit  $g'$  bis zur Dehnung 1,4 (0,8) mm im Mittel um 11 (9,7)% und im weiteren Verlauf der Deformation um 3,6 (2,1)% kleiner ist als die Zuggeschwindigkeit  $g$ . Praktisch ist im letzteren Falle  $g'$ , und damit nach (2) auch die makroskopische Abgleitgeschwindigkeit  $u$  konstant. Fig. 9 zeigt einige experimentell ermittelte Zeitabgleichungskurven. (Aus zeichnerischen Gründen ist als Zeitmaßstab  $t' = t/\sqrt{g}$  aufgetragen.) Man erkennt, daß der Bereich, in dem die Federdurchbiegung merklich ist, etwa bis zur Abgleitung 0,3 reicht. Außerhalb dieses Bereichs gilt also praktisch bei den vorliegenden Versuchsverhältnissen: Verfestigungskurven bei konstanter Zuggeschwindigkeit des Polanyiapparats sind Kurven konstanter makroskopischer Gleitgeschwindigkeit. Inwieweit sich diese Aussage auf die wahre mikroskopische Gleitgeschwindigkeit übertragen läßt, hängt davon ab, in welchem Maße die Deformation homogen ist (vgl. Orowan Z. K. III).

Bei den untersuchten Kristallen fand die Abgleitung sehr gleichmäßig statt; im allgemeinen waren trotz der großen Abgleitbeträge keine Gleitlinien zu sehen. Die Mantellinien des zylindrischen Bandes, in das ein Kristall durch Deformation ausgezogen wurde, waren, soweit sich unter dem Mikroskop mit Hilfe eines Fadenkreuzes feststellen ließ, Gerade (vgl. Fig. 10 b).

Diese Tatsachen in Verbindung mit der guten Reproduzierbarkeit der Verfestigungskurven rechtfertigen die Annahme, daß die mikroskopische Gleitgeschwindigkeit längs des ganzen Kristalls denselben Wert besitzt und eindeutig durch die makroskopische Gleitgeschwindigkeit bestimmt ist.

Für die Zuggeschwindigkeit  $g = 1$  (3,3 mm/h) ergibt sich nach (2) die mittlere Abgleitgeschwindigkeit  $u = 3,1$  Abgl./h, denn nach Obigem ist die mittlere Dehnungsgeschwindigkeit  $g' = 3,22$  mm/h und  $d = 1,04$  mm. Diesen Wert halten wir als Einheit der Abgleitgeschwindigkeit fest. Mit einer für unsere Zwecke ausreichenden Genauigkeit

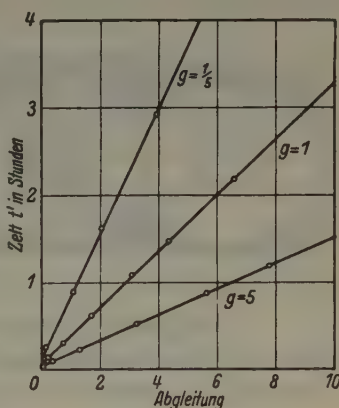


Fig. 9. Zeitlicher Verlauf der Abgleitung bei konstanter Zuggeschwindigkeit des Polanyiapparats. Zeitmaßstab  $t' = t/\sqrt{g}$ .

sind dann die Gleitgeschwindigkeiten bei den andern Zuggeschwindigkeiten  $u = \frac{1}{5}, 2$  und  $5$ .

Die Aussagen: Verfestigungskurven bei konstanter Zuggeschwindigkeit  $g$  und Kurven konstanter Gleitgeschwindigkeit  $u$  sind also gleichbedeutend. Wir bezeichnen im folgenden diese Kurven durch  $g = \text{const.}$ , während wir die Bezeichnung  $u$  für die Gleitgeschwindigkeit beim Fließen anwenden.

Fig. 10 zeigt 2 gegleitene Kristalle.

Bei Kristall 2,4; 1 sind Gleitlinien zu erkennen. (Die Risse und die Beschädigung der Oberfläche rühren von dem Aneinanderschlagen der

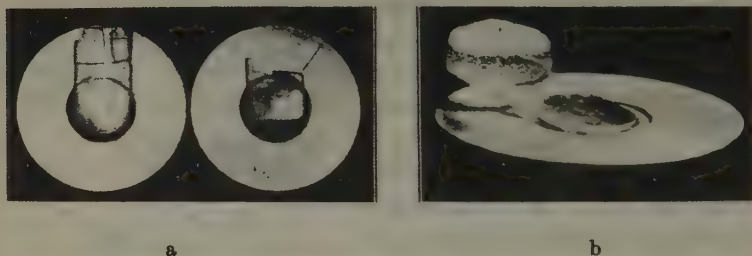


Fig. 10. Gegleitene Kristalle bei Schiebegleitung.

- a Kristall 2,4; 1. Endabgleitung 13,3. Vergr. 1:1,2. Beide Bruchenden in Aufsicht.  
b Kristall 3,1; 2. Abgleitung 7,6. Vergr. 1:2,2. Seitenansicht des freigelegten Kristalls.

Fassungen beim Bruch her.) Kristall 3,1; 2 wurde durch Auskratzen des eingegossenen Naphthalins aus einer Fassung gelöst.

### § 10. Die Fließfläche $u = F(\sigma, a)$ .

Bei verschiedenen Zuggeschwindigkeiten bietet sich dem Vorgang der Erholung bis zu einer bestimmten Abgleitung verschiedene Zeit zur Einwirkung. Dies bedingt einen mittelbaren Einfluß der Gleitgeschwindigkeit auf die Verfestigung, von dem angenommen wird, daß er unabhängig von der Verformungsgeschwindigkeit durch die Dauer der Erholungszeit eindeutig bestimmt ist.

Demgegenüber kann eine direkte Einwirkung der Gleitgeschwindigkeit »an sich« auf die Schubspannung existieren (dynamischer Einfluß im Sinne von Orowan). Ob dieser Einfluß durch die Momentanwerte der Variablen  $\sigma$ ,  $a$  und  $u$  ( $\sigma$  Schubspannung,  $a$  Abgleitung,  $u$  Gleitgeschwindigkeit) bestimmt ist, d. h. ob diese Größen Zustandsgrößen für diesen Teil des plastischen Verhaltens sind — oder nicht, bleibt der experimentellen Untersuchung vorbehalten.

Die dynamische Theorie von Orowan (8) [Erweiterung der Theorie von Becker (9)] führt neben der Schubspannung  $\sigma$  und der Abgleitung  $a$  die Gleitgeschwindigkeit  $u$  als Zustandsgröße ein; der Gleitvorgang wird (unter Vernachlässigung der Erholung) durch eine Fließfunktion  $u = F(\sigma, a)$  beschrieben. Die Abhängigkeit von  $a$  berücksichtigt die Verfestigung. Im Raum der Variablen  $\sigma, a, u$  stellt  $F$  eine Fläche dar (Fließfläche), mit deren Hilfe man den Verlauf eines Versuchs unter gegebenen Bedingungen ohne Rechnung qualitativ angeben kann. Sie setzt sich aus zwei Teilen zusammen: Die Grundlage bildet die »verfestigungsfreie« Fläche, die man dadurch erhält, daß man die für  $a = 0$  vorhandene Schubspannungs-Geschwindigkeitskurve parallel zur  $a$ -Achse verschiebt. Auf diese Grundlage kommt der »Verfestigungsaufsatz«, dessen Höhe in jedem Punkt  $(u, a)$  gleich der dort vorhandenen Verfestigung ist. Besteht bei einer bestimmten Temperatur kein merklicher Erholungseinfluß, so entspricht einer bestimmten Versuchsführung eine bestimmte Kurve auf der Fließfläche. Man kann letztere z. B. aus Kurven konstanter Gleitgeschwindigkeit aufbauen.

Uns interessiert, was geschieht, wenn wir bei konstanter Zuggeschwindigkeit des Polanyiapparats bis zu einer bestimmten Abgleitung  $a_1$  (zugehörige Schubspannung  $\sigma_1$ ) vordehnen und dann

1. durch Regulierung der Zuggeschwindigkeit die Spannung konstant halten.

2. den Antrieb abstellen.

Zu 1. Unter dem Einfluß der vorhandenen Spannung  $\sigma_1$  findet Fließen statt (Fließen unter konstanter Spannung). Der den Fließvorgang beschreibende Punkt bewegt sich auf der Kurve  $\sigma = \sigma_1$  der Fließfläche; er wandert dabei über alle Kurven konstanter Gleitgeschwindigkeit (unterhalb der Zuggeschwindigkeit) hinweg und gelangt schließlich zur Grenzkurve  $u = 0$ . Zu jeder Abgleitung  $a$  gehört die Fließgeschwindigkeit, welche durch  $u = F(\sigma, a)$  gegeben ist.

Zu 2. Unter der Wirkung der Federspannung findet ebenfalls Fließen statt (Fließen bei stillstehendem Polanyiapparat). Während des Fließens besteht Proportionalität zwischen Abgleitung und Schubspannung; bezeichnen wir die Schubspannungsabnahme  $\sigma_1 - \sigma$  mit  $\Delta \sigma$ , die Abgleitungszunahme  $a - a_1$  mit  $\Delta a$ , so gilt

$$\Delta \sigma = f' \Delta a \quad (4)$$

( $f'$  relative Federkonstante). Die  $\sigma, a$ -Projektion der Fließkurve ist eine Gerade, deren Neigung gegen die  $a$ -Achse durch  $f'$  bestimmt ist. Durch geeignete Wahl der Federkonstanten  $f$  und der Kristalldimensionen kann



man  $f'$  einen so großen Wert geben, daß  $\Delta a$  unterhalb einer vorgebbaren Grenze  $\varepsilon$  bleibt. Die Fließkurve verläuft dann in der Nähe der Kurve  $a = a_1$  der Fließfläche. Unter der Annahme, daß z. B. die Richtkurven von Fig. 7 auf einer Fließfläche liegen, brauchen wir nur die Schnittpunkte der Geraden  $a = a_1$  mit diesen Kurven festzustellen, um für jede Fließgeschwindigkeit die zugehörige Spannungsabnahme feststellen zu können ( $f' = 88 \text{ g/mm}^2$  ist hinreichend groß, damit obige Voraussetzung erfüllt ist).

Über den zeitlichen Verlauf des Fließens gibt die schematische Fließfunktion von Orowan (Z. K. II)

$$u = C(\sigma - \sigma_0 - ba) \quad (5)$$

Auskunft.  $\sigma_0$  ist die kritische Schubspannung,  $b$  der lineare Verfestigungskoeffizient. Die während des Fließens gültige Zusatzbedingung ist (4). Die Integration ergibt eine exponentielle Abnahme der Fließgeschwindigkeit mit der Zeit:

$$u = u_1 e^{-C(f' + b)t}, \quad (6)$$

wo  $u_1$  die Anfangsgeschwindigkeit ist. Für die Spannungsabnahme erhält man:

$$\Delta \sigma = \Delta \sigma_\infty (1 - e^{-C(f' + b)t}) \quad (6a)$$

Unsere Annäherung besagt  $f' \gg b$ . Die Relaxationszeit  $1/C(f' + b) \cong 1/Cf'$  nimmt mit wachsendem  $f'$  ab, d. h. je steifer die Feder des Polanyiapparates bei gleichen Kristalldimensionen ist (bei Schiebegleitung), um so rascher kommt das Fließen praktisch zum Stillstand.

In Wirklichkeit wird die Schubspannung nicht linear von der Gleitgeschwindigkeit abhängen, die Fließgeschwindigkeit aber in ähnlicher Weise wie in (6) dem Wert Null zustreben. Wir bezeichnen ein solches Abklingen kurz als exponentiell.

Kann das plastische Verhalten eines Stoffes nicht durch eine Fließfunktion  $u = F(\sigma, a)$  beschrieben werden, so stellt die aus den Kurven konstanter Gleitgeschwindigkeit aufgebaute Fläche  $u = F'(\sigma, a)$  keine Fließfläche dar. Unter der Annahme, daß die Gleitgeschwindigkeit an sich überhaupt einen Einfluß auf die Schubspannung besitzt (dynamischer Einfluß), findet zwar bei den beiden Versuchsführungen Fließen statt (dynamisches Fließen), für das aber nicht die Funktion  $u = F'(\sigma, a)$  maßgebend ist. Mit andern Worten: Zeichnen wir die Fließkurve in die Fläche  $u = F'$  ein, so ist in keinem Punkt  $(\sigma, a)$ , bis auf den Anfangspunkt  $(\sigma_1, a_1)$ , der Wert der Fließgeschwindigkeit gleich dem  $u$ -Wert der Fläche.

Das ist z. B. der Fall, wenn die Erholung eine merkliche Größe besitzt, denn ihr Einfluß ist unmittelbar ein Zeiteinfluß, kein Geschwindigkeitseinfluß (vgl. § 12b.).

Dem dynamischen Fließen überlagert sich in diesem Falle ein Erholungsfließen. Bei konstanter Spannung strebt die Fließgeschwindigkeit nicht dem Wert

Null zu, sondern nimmt einen der Größe der Erholung entsprechenden konstanten Wert an.

Bei stillstehendem Polanyiapparat nehmen beide Teilfließkurven in erster Annäherung exponentiell ab; liegen ihre Relaxationszeiten nicht zu nahe aneinander, so weicht die Fließkurve von einer exponentiell abnehmenden Kurve darin ab, daß sie nicht hinreichend rasch einer konstanten Schubspannung zustrebt. Die Erholung zeigt sich bei dieser Versuchsführung auch in einer Erniedrigung der kritischen Schubspannung beim Weiterdehnen, gegenüber der Schubspannung zu Beginn des Fließens.

Je geringer der Erholungseinfluß ist im Vergleich zu dem dynamischen Einfluß, um so weniger weicht  $u = F'$  von einer Fließfläche ab, wenn nicht noch weitere Vorgänge für das plastische Verhalten maßgebend sind.

Die Grundfrage bei den folgenden Untersuchungen lautet: Ist die Fläche  $u = F'$ , die sich aus den Kurven konstanter Gleitgeschwindigkeit von Fig. 7 aufbauen läßt, eine Fließfläche  $u = F$ ?

Die Gliederung der Untersuchungen ergibt sich aus obigen Ausführungen:

1. Aufstellung von Fließkurven bei konstanter Spannung und bei stillstehendem Polanyiapparat.
2. Einbau der Fließkurven in die Fläche  $u = F'$ .
3. Zerlegen des Fließens in einen dynamischen und einen Erholungsanteil.

Bei allen Versuchen wurde die Schiebegleitung angewandt.

## § 11. Der zeitliche Verlauf des Fließens unter konstanter Spannung und bei stillstehendem Polanyiapparat.

### a) Fließen unter konstanter Spannung.

Die Kristalle wurden mit der Geschwindigkeit 5 bis zu einer bestimmten Abgleitung vorgedehnt und dann durch Regulieren der Antriebsgeschwindigkeit die Spannung konstant gehalten. Fig. 11 zeigt als Beispiel die Fließkurve von Kristall 2,4; 2. Die Abgleitung vor dem Fließen betrug 2,8, die Schubspannung 33,5 g/mm<sup>2</sup>. In dem bezeichneten Punkt hat die Fließgeschwindigkeit den Wert 1, am Ende der Kurve den Wert 0,3.

Die Versuche mußten abgebrochen werden, da der Antriebsmechanismus der Apparatur nicht fein genug war, um bei den Übersetzungsverhältnissen der Antriebsräder für die Anfangsgeschwindigkeit 5 die kleinen Endgeschwindigkeiten stetig zu übertragen; es traten ruckweise Bewegungen ein, die den Vorgang störten. Es läßt sich daher aus diesen Messungen nicht angeben, in welchem Maße die Erholung zum Fließen beitrug, denn hierfür sind gerade die Endfließgeschwindigkeiten von

Wichtigkeit. Die Ergebnisse der Messungen sind aber hinsichtlich der oben gekennzeichneten Hauptfrage zur Bestätigung der Ergebnisse bei stillstehendem Polanyiapparat wertvoll.

#### b) Fließen bei stillstehendem Polanyiapparat.

Die Registrierkurve gab in diesem Fall unmittelbar den zeitlichen Verlauf des Fließens an (Schubspannung proportional der Federspannung). Während der ersten 5 bis 10 Minuten wurde die Kurve laufend aufgenommen, dann durch ein Schaltwerk die Beleuchtung und der

Filmtransport alle Stunde eingeschaltet. Im Mittel betrug die Fließdauer 12 Stunden.

Die Ergebnisse bei der Anfangszuggeschwindigkeit 1 sind in Fig. 12 zusammengestellt; es ist die Schubspannungsabnahme  $\Delta\sigma$  in Abhängigkeit von der Zeit aufgetragen. Die Abgleitung nimmt im Höchstfalle um 0,14 zu ( $f' = 88 \text{ g/mm}^2$ ). Fig. 12a zeigt den Fließverlauf während 12 Stunden, Fig. 12b den Anfangsverlauf in größerem Zeitmaßstab. Die Abgleitungen  $a'$ , bis zu denen vorgedehnt wurde, und die zugehörigen Verfestigungen  $\sigma' - \sigma_0 = \tau'$  sind

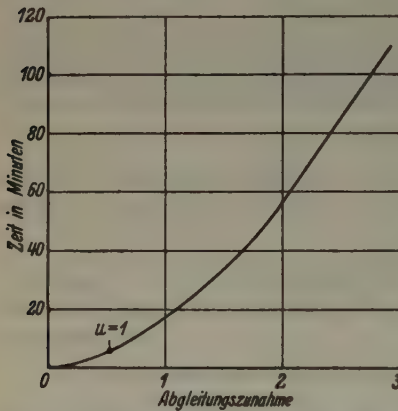


Fig. 11. Zeitlicher Verlauf des Fließens bei konstanter Spannung. Kristall 2,4; 2. Zuggeschwindigkeit bis zur Fließspannung von  $33,5 \text{ g/mm}^2$ ;  $g = 5$ .

oberhalb vom Diagramm angegeben.

Der qualitative Verlauf ist bis auf Kurve  $A_1$  bei allen Kurven derselbe. Die Spannungsabnahme ist für nicht zu kleine Zeiten etwa proportional zu der Verfestigung  $\tau'$ .

Man erkennt unmittelbar, daß die Kurven den im vorhergehenden Paragraphen gekennzeichneten Verlauf bei Vorhandensein merklicher Erholung zeigen, für den Fall, daß die Relaxationszeiten für das Erholungs- und das dynamische Fließen nicht zu nahe aneinander liegen; die Abnahme der Schubspannung zu Beginn erfolgt so rasch, im Vergleich zu der weiteren Abnahme, daß diese Zeiten wesentlich voneinander verschieden sein müssen.

Den Verlauf der Teilkurve mit der kleineren Relaxationszeit können wir ungefähr erhalten durch Berechnung der exponentiell abnehmen-

Kurve	$A_1$	$A_2$	$A_3$	$A_4$	$B_1$	$B_2$	$C$	$D$
Kristall Nr.	2,2; 1	2,4; 9	2,2; 2	2,2; 1	2,6; 4	2,2; 1	2,6; 4	2,2; 1
$a'$ . . . . .	1,0	4,2	7,6	3,9	4,2	7,2	3,8	10,3
$\tau'$ in g/mm <sup>2</sup> . . .	12,1	16,5	20	17,2	24,2	24,6	25,4	34,6

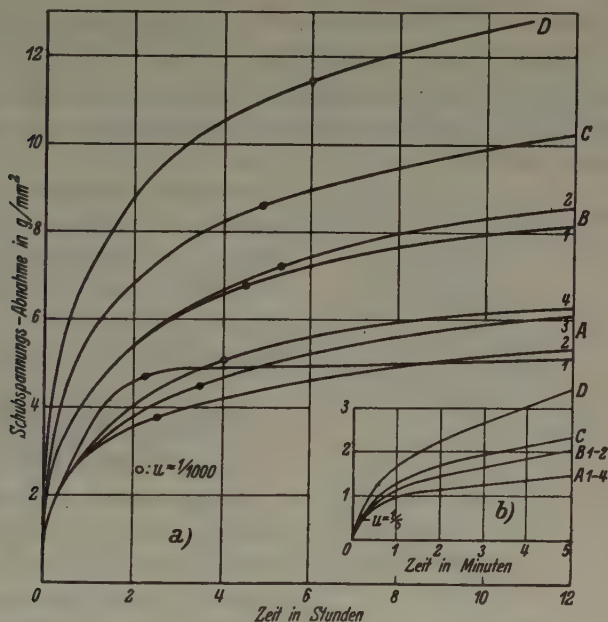


Fig. 12. Fließkurven bei stillstehendem Polanyiapparat. Zuggeschwindigkeit vor dem Fließen:  $g = 1$ .

den Funktion, welche den Anfang der experimentellen Fließkurven darstellt.

Für die Fließgeschwindigkeit setzen wir an:  $u = e^{-\alpha t}$ ,  $u_{t=0} = 1$ . Nach Fig. 12b hat die Fließgeschwindigkeit nach etwa 15 Sekunden den Wert  $1/5$ . Damit ergibt sich  $\alpha = 0,11$ . Durch Integration erhalten wir für die Ableitungszunahme  $\Delta a$  (mit dem Wert 3,1 Abgl./h für  $u = 1$ ):  $\Delta a = 0,0075 (1 - e^{-0,11t})$  Abgl./sec, und durch Multiplikation mit  $f' = 88$  g/mm<sup>2</sup> für die Schubspannungsabnahme:

$$\Delta \sigma = 0,66 (1 - e^{-0,11t} \text{ (sec)}) \text{ g/mm}^2. \quad (7)$$

Die Relaxationszeit beträgt also etwa 9 Sekunden, und die gesamte Spannungsabnahme 0,66 g/mm<sup>2</sup>.

Die Funktion (7) kann nicht das Erholungsfließen darstellen, da die gesamte Spannungsabnahme infolge Erholung gleich der Ausgangsver-



festigung sein muß. Durch (7) wird also der ungefähre Verlauf des dynamischen Fließens angegeben. Die experimentelle Bestimmung des dynamischen Einflusses (§ 13) bestätigt dieses Ergebnis. Auf den Erholungseinfluß gehen wir in § 14 näher ein.

## § 12. Einbau der Fließkurven in die aus den Kurven konstanter Gleitgeschwindigkeit aufgebaute Fläche $u = F(\sigma, a)$ .

Ein hinreichend anschauliches Bild der Fläche  $F'$  ergeben die  $(\sigma, a)$ -Projektionen der Kurven konstanter Gleitgeschwindigkeit, die mit ihrem  $g$ -Wert bezeichnet sind. Dementsprechend zeichnen wir nur die  $(\sigma, a)$ -

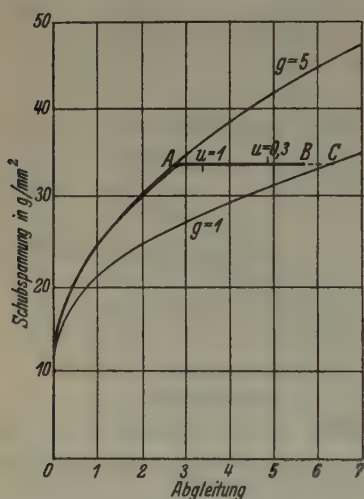


Fig. 13. Bis A: Konstante Zuggeschwindigkeit 5. A—B: Fließen unter konstanter Spannung. Kristall 2,4; 2.

Projektionen der Fließkurven und schreiben in einigen Punkten die Werte der Fließgeschwindigkeit an. Wir übertragen also die Fließkurven der Fig. 10 und 11 in das Diagramm der Richtkurven von Fig. 7.

### a) Fließen unter konstanter Spannung (Fig. 13).

Man erkennt, daß die Fließkurve nicht in die Fläche  $F'$  »paßt«, denn die Werte der Fließgeschwindigkeit und die  $u$ -Werte der Fläche stimmen nicht überein. Z. B. müßte die Fließgeschwindigkeit 1 in C angenommen werden und nicht in dem bezeichneten Punkt, wenn  $F'$  eine Fließfläche wäre.

### b) Fließen bei stillstehendem Polanyiapparat (Fig. 14).

Aus Fig. 12 wurden die Fließkurven von Kristall 2,2; 1 übertragen; nach etwa 12 stündigem Fließen erfolgte jeweils Weiterdehnen mit der Anfangsgeschwindigkeit 1. Bei Kristall 3,3; 1 betrug die Zuggeschwindigkeit  $g = 5$ .

In Übereinstimmung mit dem Befund bei a) zeigt sich auch hier, daß die Fließkurven nicht in die Fläche  $F'$  »passen«.

Wir kommen also zu dem Ergebnis, daß die Geschwindigkeitsabhängigkeit der Kurven konstanter Gleitgeschwindigkeit nicht annähernd auf dynamischen Einfluß zurückgeführt werden kann.

Es besteht die Möglichkeit, daß die Erholung hinreichend groß ist, um die beobachtete Geschwindigkeitsabhängigkeit zu bewirken. In diesem Falle fällt die Forderung, daß die Werte der Fließgeschwindigkeit mit den  $u$ -Werten der Fläche  $F'$  übereinstimmen müssen, fort. Der Erholungseinfluß ist nur mittelbar ein Geschwindigkeitseinfluß, ursprünglich stellt er einen Zeiteinfluß dar.

Zur Prüfung dieser Möglichkeit haben wir festzustellen: 1. Die Differenz  $\Delta t$  der Zeiten, die bei verschiedenen Zuggeschwindigkeiten zur Erreichung einer bestimmten Abgleichung  $a$  notwendig sind; 2. die Diffe-

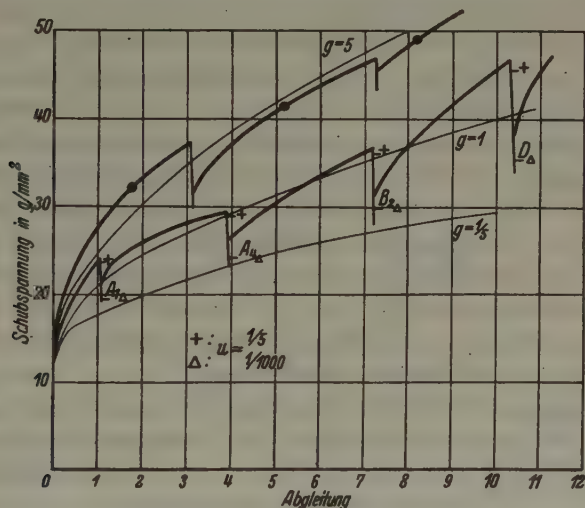


Fig. 14. Fließen bei stillstehendem Polanyiapparat. Darstellung des Fließverlaufs in dem Diagramm der Verfestigungskurven  $g = \text{const.}$  Kristalle 2,2; 1 und 3,3; 1 (o).

renz  $\Delta \sigma$  der Schubspannungen für die Verfestigungskurven bei diesen Zuggeschwindigkeiten für die Ableitung  $a$ , und zu untersuchen, ob die Schubspannungsabnahme infolge Erholung während der Zeit  $\Delta t$  gleich  $\Delta \sigma$  ist. Wir nehmen als Beispiel Kristall 3,3;1 (Fig. 14) und betrachten das Fließen bei der Ableitung 3. Für die Kurven  $g = 5$  und  $1/5$  beträgt der Zeitunterschied etwa 4,5 Stunden, die Fließdauer aber beträgt 24 Stunden. Die Spannungsabnahme während des Fließens ist also viel zu gering, obwohl der Beitrag des dynamischen Fließens noch mitenthalten ist.

Das abschließende Ergebnis dieses Paragraphen lautet: Weder die Erholung, noch der dynamische Einfluß, und auch nicht beide zusammen sind hinreichend groß, um die be-

obachtete Geschwindigkeitsabhängigkeit der Kurven konstanter Gleitgeschwindigkeit zu bewirken. Es ist also entweder noch ein dritter Vorgang für das plastische Verhalten von Bedeutung, dessen Wirkung einer zusätzlichen Erholung gleichkommt, oder die Erholung während der Deformation ist von der Erholung in den Ruhepausen verschieden. (Sie kann z. B. von der Gleitgeschwindigkeit abhängen.)

In den beiden folgenden Paragraphen wird die experimentelle Bestimmung der Größe des dynamischen Einflusses und der Erholung beschrieben.

### § 13. Größe des dynamischen Einflusses.

Würde eine Fließfläche existieren, so müßte beim Fließen bei stillstehendem Polanyiapparat, das wir im folgenden allein betrachten, die einer bestimmten Geschwindigkeitsabnahme entsprechende Schubspannungsabnahme aus den Kurven konstanter Gleitgeschwindigkeit zu entnehmen sein. Das Vorhandensein eines dynamischen Einflusses überhaupt bedeutet: Bei gegebenen Anfangsbedingungen<sup>1)</sup> gehört zu einer bestimmten Geschwindigkeitsabnahme eine bestimmte Schubspannungsabnahme, welche gesetzmäßig von den Anfangsbedingungen abhängt. Die Aufgabe lautet dann, auf Grund der experimentellen Ergebnisse diese Gesetzmäßigkeit mathematisch zu formulieren.

Folgendes einfache Beispiel diene zur Veranschaulichung. Unabhängig von den Anfangsbedingungen des Fließens sei die Schubspannungsabnahme proportional zu der Differenz der Anfangsgeschwindigkeit  $u_1$  und der vorhandenen Fließgeschwindigkeit  $u$ :

$$\Delta\sigma(u_1, u) = \sigma_1(u_1) - \sigma(u) = \text{const.} (u_1 - u) \quad (8)$$

oder

$$\sigma = (\sigma_1 - \text{const.} \cdot u_1) + \text{const.} \cdot u.$$

Wenn das Fließen zum Stillstand gekommen ist, hat die Endschubspannung den Wert

$$\sigma^0 = \sigma_1 - \text{const.} \cdot u_1,$$

also

$$\sigma = \sigma^0 + \text{const.} \cdot u. \quad (9)$$

Wir denken uns nun eine Verfestigungskurve bei beliebiger Versuchsführung gegeben (Fig. 15). Unterbrechen wir in irgend einem Punkt den Versuch, so findet gemäß (9) Fließen statt. Ziehen wir in jedem Punkt der Verfestigungskurve von der wirkenden Schubspannung  $\sigma$

1) Unter den Anfangsbedingungen des Fließens verstehen wir die Schubspannung und die Ableitung bis zu denen vorgedehnt wurde.

die maximale Schubspannungsabnahme  $\Delta\sigma(u_1, 0) = \text{const } u_1$  ab, so erhalten wir eine zweite Kurve, welche die reinen Verfestigungseigenschaften zum Ausdruck bringt. Ihr Verlauf ist durch die Versuchsführung vollkommen bestimmt. Bezeichnen wir ihre Schubspannungswerte mit  $\tau$  (an Stelle von  $\sigma^\circ$ ), so gilt also

$$\sigma - \tau = \text{const. } u. \quad (10)$$

Wir nennen  $\tau$  die Verfestigungsfunktion. Da keine Fließfläche  $u = F(\sigma, a)$  existiert, kann  $\tau$  nicht eine Funktion der Variablen  $a$  und  $u$  sein.

Das gewählte Beispiel ist von Bedeutung, da sich zeigt, daß die Schubspannungsabnahme  $\Delta\sigma$  in Wirklichkeit von den Anfangsbedingungen unabhängig ist; an Stelle der linearen Funktion von  $u$  in (10) tritt eine kompliziertere Funktion  $\varphi(u)$ .

Experimentell ergibt sich die Notwendigkeit, zur Messung von  $\Delta\sigma$  den Einfluß der Erholung zu beseitigen. Das läßt sich auf zweierlei Weise erreichen:

1. Durch Abstellen des Polanyiapparates in der Nähe der kritischen Schubspannung, wo die Schubspannungsabnahme infolge Erholung zu vernachlässigen ist.

2. Durch Änderung der Zugschwindigkeit. Ist die Geschwindigkeitsänderung nicht zu groß und erfolgt sie hinreichend rasch, so nimmt die Spannung infolge der kleinen Relaxationszeit des dynamischen Fließens so rasch ab, daß die Registrierkurven 2 Knickpunkte aufweisen (Fig. 17), deren Spannungsdifferenz  $\Delta\sigma(u_1, u_2)$  angibt. Die Erholung, welche bei Verminderung der Geschwindigkeit eine geringe Abnahme der Schubspannung nach dem Knick bewirkt, besitzt während der kurzen Fließdauer praktisch keinen Einfluß, das Entsprechende gilt bei Erhöhung der Geschwindigkeit für die Verfestigung.

Zu 1. Wegen der geringen Erholung kann man die gesamte dynamische Schubspannungsabnahme  $\Delta\sigma(u_1, 0)$  bestimmen. Man darf nicht zu nahe an der kritischen Schubspannung messen, da dort die volle Abgleitgeschwindigkeit noch nicht erreicht ist. Die Grenze liegt bei  $a = 0,3$  (vgl. Fig. 9). Fig. 16 zeigt die Fließkurven für die Anfangsfließgeschwindigkeiten  $u_1 = 5, 1$  und  $1/5$  (kurz als Kurven 5, 1 und  $1/5$

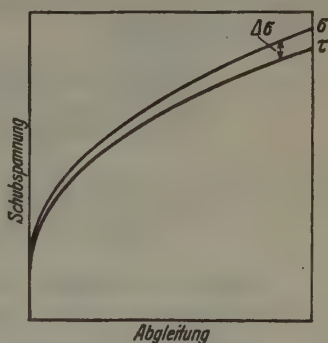


Fig. 15. Schubspannungsfunktion  $\sigma$  und Verfestigungsfunktion  $\tau$ .



bezeichnet). Die Ableitungen vor dem Fließen lagen zwischen 0,2 und 0,45. Die Registrierkurven wurden mit Hilfe eines Komparators ausgemessen; infolge der Unschärfe der Zeichnung betrug die Genauigkeit einer Einzelmessung  $\pm 0,02 \text{ g/mm}^2$ . Der mittlere Fehler aller Messungen ergab sich zu  $\pm 0,03 \text{ g/mm}^2$ .

Wenn die Annahme, daß  $\Delta\sigma$  unabhängig von den Anfangsbedingungen nur von der Gleitgeschwindigkeit abhängt, richtig ist, so gibt die Kurve 5 die Abhängigkeit  $\Delta\sigma = \Delta\sigma(u_1, u_2)$  im ganzen Meßbereich an. Alle anderen Messungen müssen bei Änderung der Gleitgeschwindigkeit von  $u_1$  auf  $u_2$  dieselbe Schubspannungsdifferenz  $\Delta\sigma(u, u_2)$  ergeben.

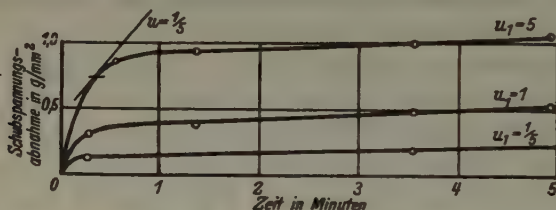


Fig. 16. Fließkurven bei stillstehendem Polanyiapparat in der Nähe der kritischen Schubspannung.

Die Berührungspunkte der Tangenten, deren Neigungen die Fließgeschwindigkeiten angeben, können jedoch nicht mit der erforderlichen Genauigkeit bestimmt werden. Man erkennt aber aus Fig. 16, daß die Kurven 1 und  $1/5$  durch Verschieben mit der Kurve 5 innerhalb der Meßgenauigkeit zur Deckung gebracht werden können, d. h. in der Nähe der kritischen Schubspannung ist die Schubspannungsabnahme beim Fließen eine Funktion der Gleitgeschwindigkeit allein.

Die Verschiebung der Kurven 1 bzw.  $1/5$  nach oben beträgt  $\Delta\sigma(5,1) = \Delta\sigma(5,0) \sim \Delta\sigma(1,0)$  bzw.  $\Delta\sigma(5, 1/5) = \Delta\sigma(5,0) - \Delta\sigma(1/5, 0)$ . In der Festlegung der Werte von  $\Delta\sigma(u_1, 0)$  besteht eine gewisse Willkür, da die Erholung noch eine geringe Endneigung der Fließkurven bewirkt, die aber für alle 3 Kurven gleich ist, so daß die Größen  $\Delta\sigma(u_1, u_2)$  genau bestimmt sind. Wählen wir die Endwerte bei zwei Minuten Fließdauer, so erhalten wir folgende Ergebnisse (Tabelle VII):

Tabelle VII. Dynamische Schubspannungsabnahme  $\Delta\sigma(u_1, u_2)$  in  $\text{g/mm}^2$  in der Nähe der kritischen Schubspannung.

$u$	5	1	$1/5$
0	0,95	0,43	0,17
$1/5$	0,78	0,26	—
1	0,52	—	—

$\Delta\sigma$  ( $5, \frac{1}{5}$ ) läßt sich auch aus der Kurve 5 direkt entnehmen (Fig. 16), man erhält den Wert  $0,75 \text{ g/mm}^2$ .

Zum vollständigen Beweis der obigen Annahme ist noch zu zeigen, daß bei beliebigen Anfangsbedingungen dieselben Werte  $\Delta\sigma(u_1, u_2)$  erhalten werden. Diesen Nachweis liefern die Ergebnisse bei der Versuchsführung 2.

Zu 2. Durch Änderung des Vorschaltwiderstandes am Antriebsmotor war eine Geschwindigkeitsänderung im Verhältnis  $1:5$  möglich. Es wurden die Änderungen  $g = 5 \rightleftharpoons 1$  und  $1 \rightarrow \frac{1}{5}$  untersucht. Fig. 17 zeigt den Verlauf einer Registrierkurve bei  $g = 5 \rightarrow 1$ .



Fig. 17. Registrierkurve bei Änderung der Zuggeschwindigkeit. (Natürliche GröÙe.)

In Tabelle VIII sind die Ergebnisse der Einzelmessungen für  $g = 5 \rightarrow 1$  angegeben; die Kristalle waren vor dem Fließen in verschiedener Weise vorbehandelt worden.

Tabelle VIII. Abnahme der Schubspannung infolge dynamischen Fließens bei Änderung der Zuggeschwindigkeit  $g$  von  $5 \rightarrow 1$ .

Kristall-Nr.:	3,1; 1		3,2; 1		3,5; 2		3,2; 2
Anfangsabgleitung	2,1	3,3	1,7	4,8	8,5	9,2	2,0
$\Delta\sigma$ ( $5,1$ ) in $\text{g/mm}^2$	0,5	0,55	0,44	0,5	0,62	0,55	0,52

Die erhaltenen Mittelwerte sind auf  $\pm 0,02 \text{ g/mm}^2$  genau:

$$\Delta\sigma(5, 1) = 0,52 \text{ g/mm}^2; \Delta\sigma(1, \frac{1}{5}) = 0,28 \text{ g/mm}^2.$$

Sie stimmen innerhalb der Meßgenauigkeit mit den Werten von Tabelle VII überein. Es ergeben sich daher alle Folgerungen, die an Hand des speziellen Beispiels am Anfang dieses Paragraphen gewonnen wurden:

Die Schubspannungsfunktion  $\sigma$  setzt sich additiv aus zwei Teilfunktionen zusammen, der dynamischen Funktion  $\Delta\sigma = \varphi(u)$  und der reinen Verfestigungsfunktion  $\tau$ :

$$\sigma = \varphi(u) + \tau. \quad (11)$$

Über die Funktion  $\tau$  können wir zunächst nur die Aussage machen, daß sie nicht eine Funktion der Variablen  $a$  und  $u$  ist, denn die Funktion  $u = F(\sigma, a)$ , die sich durch Auflösen von (11) nach  $u$  ergibt, wäre dann eine Fließfunktion, was durch die Experimente widerlegt wird. Bei den Metallkristallen sind die Verhältnisse qualitativ dieselben, quantitative

Messungen liegen noch nicht vor. Es ist aber anzunehmen, daß obiges Ergebnis allgemein gültig ist.

Während des Fließens bei stillstehendem Polanyiapparat bleibt  $\tau$  in erster Näherung konstant (Vernachlässigung der Erholung), d. h. die Spannungsabnahme ist durch  $\Delta\sigma(u_1, u) = \varphi(u_1) - \varphi(u)$  ( $u_1$  Anfangswert) gegeben.

Auf Grund bestimmter Versuchsergebnisse kann man noch eine weitere allgemeine Aussage über  $\tau$  machen; wir kommen in § 15 darauf zurück.

#### § 14. Erholung von Naphthalinkristallen bei Zimmertemperatur.

Als ein Maß der Erholung kann die Verfestigungsabnahme bezogen auf die Gesamtverfestigung, die nach einer bestimmten Abgleitung erreicht wurde, dienen. Man muß bei Verwendung des Polanyiapparats die so bestimmte Erholung als scheinbare Erholung bezeichnen, da schon infolge des dynamischen Einflusses eine Herabsetzung der Schubspannung eintritt, ohne daß Erholung vorliegt (vgl. Orowan Z. K. I und II). Für kleine Erholungszeiten und Beträge kann die scheinbare Erholung wesentlich größer sein, als die wahre Erholung. Für unsere Zwecke ist eine genaue Kenntnis der wahren Erholung nicht erforderlich.

Wenn wir während einer gewissen Dauer bei stillstehendem Polanyiapparat fließen lassen und dann mit der Anfangszuggeschwindigkeit weiterdehnen, so tritt erst nach einer bestimmten Erhöhung der Schubspannung ausgiebiges Gleiten ein (Fig. 14). Man wird in der Differenz zwischen der Anfangsschubspannung beim Fließen und der neuen kritischen Schubspannung den Einfluß der Erholung erblicken. Die so berechneten Werte enthält Tabelle IX.

Tabelle IX. Erholung von Naphthalinkristallen während des Fließens bei stillstehendem Polanyiapparat.

Fließdauer in Stunden	$\frac{1}{12}$	$\frac{1}{6}$	11	23	13	14	24
Erholung in %	2,3	7,1	24,2	17,8			
		4,6	27,4	26,4	22,1	23,6	26
				15,8			
Mittelwerte:		5,8		22			

Das Absinken der Spannung während des Fließens unter die zum Weiterdehnen erforderliche kritische Schubspannung läßt sich erklären durch die Annahme, daß die Erholung nicht mehr gleichmäßig im ganzen Kristall stattfindet. Es genügt schon, daß einzelne Schichten gleiten,

damit die sehr geringen Abgleitbeträge und Geschwindigkeiten (etwa 1/1000 Abgl./h) entstehen. Bei der folgenden großen Zuggeschwindigkeit liefern diese Schichten größerer Erholung keinen nennenswerten Beitrag zur Abgleitung; ausgiebiges Gleiten setzt erst dann ein, wenn die Schubspannung, welche der mittleren Erholung entspricht, erreicht ist.

Zur Prüfung, ob die während des Fließens vorhandene Spannung einen Einfluß auf die Größe der Erholung besitzt, wurde diese auch an entlasteten Kristallen gemessen. Um jegliche ungewollte Verformung zu vermeiden, blieben die Kristalle in der Apparatur; die Spannung wurde soweit vermindert, daß gerade das Gewicht der Einspannvorrichtung kompensiert war. Die erhaltenen Werte sind in Tabelle X angegeben.

Tabelle X. Erholung von Naphthalinkristallen bei Zimmertemperatur.

Dauer der Erholungspause in Stunden	$\frac{1}{12}$	$\frac{1}{6}$	$1\frac{1}{2}$	13	25
Erholung in %:	2,3	6,5	12	17	20

Sie liegen etwas tiefer als die Werte der Tabelle IX. Berücksichtigt man die starke Streuung der Einzelwerte, so kann man sagen, daß die Erholung in beiden Fällen gleich groß ist.

### § 15. Die Verfestigungsfunktion $\tau$ .

Einige Versuchsergebnisse geben einen Hinweis darauf, in welcher Weise die Verfestigungsfunktion  $\tau$  bestimmt sein kann.

Dehnen wir, bei einer Verminderung der Zuggeschwindigkeit von  $g_1$  auf  $g_2$ , mit der geringeren Geschwindigkeit  $g_2$  weiter, so nimmt die Verfestigungskurve folgenden Verlauf (Fig. 48): Nach der raschen dynamischen Schubspannungsabnahme erfolgt eine weitere langsame Abnahme, an die sich ein Anstieg der Schubspannung anschließt; dabei geht die Verfestigungskurve annähernd in die Kurve bei konstanter Zuggeschwindigkeit  $g_2$  über. Da die Annäherung der Kurven innerhalb der Streubereiche der Verfestigungskurven für  $g = \text{const.}$  endet, so wird man annehmen dürfen, daß eine Gesetzmäßigkeit vorliegt, derzufolge die Kurven von ihrem Treffpunkt ab zusammenlaufen oder sich asymptotisch nähern. Eine solche Gesetzmäßigkeit ist z. B. dadurch gegeben, daß der Verfestigungsanstieg  $d\tau/da$  und damit  $d\tau/dt = u d\tau/da$  eindeutig durch  $\tau$ ,  $a$  und  $u$  bestimmt ist:

$$d\tau/dt = f(\tau, a, u). \quad (12)$$

Aus unseren Versuchen läßt sich dieser Ansatz nicht streng ableiten. Er gibt aber für Versuche, bei welchen die Deformation nicht durch



längere Pausen, in denen ein Kristall unter Spannung bleibt, unterbrochen wird, die Ergebnisse qualitativ richtig wieder. Insbesondere liefert er bei gegebenen Anfangswerten  $\tau$  und  $a$  eine einparametrische Schar von Kurven konstanter Gleitgeschwindigkeit mit  $u$  als Parameter.

Einige Versuchsergebnisse lassen sich, wie oben erwähnt wurde, nicht in diesen Rahmen einfügen. Wird ein Dehnungsvorgang mehrmals durch Stillstellen des Polanyiapparats unterbrochen und die Dehnung jeweils erst nach längerer Fließdauer fortgesetzt, so ergibt sich folgendes Bild (Kristall 2,2 : 1, Fig. 14):

Nach der ersten Dehnungspause geht die Verfestigungskurve in die Kurve  $g = 1$  über, wie nach (12) zu erwarten ist. Beim Weiterdehnen nach den folgenden Pausen dagegen tritt so ein starker Verfestigungsanstieg auf, daß die Kurve  $g = 1$  unter beträchtlichen Winkeln geschnitten wird, d. h. in bestimmten Punkten verschiedene Werte von  $d\tau/da$  existieren, im Widerspruch zu (12).

Nicht alle Kristalle zeigen dieses Verhalten; bei Kristall 3,3 : 1 (Fig. 14) z. B. nähert sich auch nach der zweiten Pause die Verfestigungskurve der Kurve  $g = 5$ .

Dieses unterschiedliche Verhalten rechtfertigt die Annahme, daß im ersten Fall besondere Vorgänge in Erscheinung treten und der Ansatz (12) nicht grundsätzlich in Frage gestellt wird. Erst weitere Versuche könnten hierüber, wie auch über die Art der Vorgänge (z. B. Rekristallisation), Auskunft geben.

Die Anwendung der Formeln auf das Fließen bei stillstehendem Polanyiapparat läßt

die grundlegende Verschiedenheit der Vorgänge, die beim Abstellen des Antriebs einander ablösen, deutlich in Erscheinung treten.

Die Kurve  $u = u_0 = \text{const.}$  ist gegeben durch

$$d\sigma/dt(u_0) = d\tau/dt = f(\tau, a, u_0), \quad \tau, a \leq \tau_1, a_1 \quad (13a)$$

und nach (11) die Fließkurve durch

$$d\sigma/dt(\text{Fl.}) = d\tau/dt + d\varphi(u)/dt \quad \tau, a \geq \tau_1, a_1.$$

$(\tau_1, a_1)$  ist der Anfangspunkt der Fließkurve. Aus Fig. 17 können

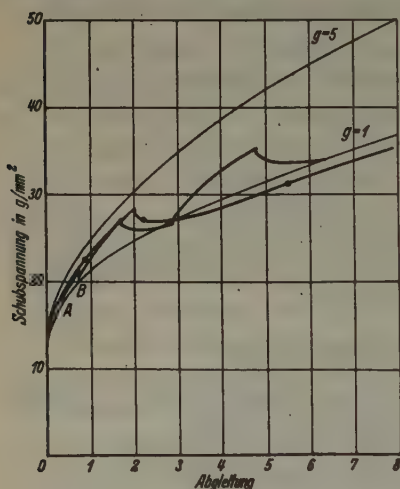


Fig. 18. Verlauf der Verfestigungskurven bei Änderung der Zuggeschwindigkeit. Kristalle 3,2; 1 und 3,2; 2 (o).  $g = 5 \pm 1$ . Bei A und B (Kristall 3,2; 1) Fließen bei stillstehendem Polanyiapparat. Fließdauer je 10 Minuten. (§ 12b).

wir ein Bild über die Größenanordnung der Differentialquotienten bekommen. Die Neigungen der Kurven  $g = 5$  und  $g = 1$  geben die Werte von  $d\tau/dt = f(\tau, a, u) \approx f(\tau, a_1, u)$  an, und die mittlere Neigung des kurzen Verbindungsstücks den Mittelwert von  $d\sigma/dt(\text{Fl.})$  für die Geschwindigkeiten 5 und 1. Wir sehen, daß  $|d\tau/dt|$  klein ist gegen  $|d\sigma/dt(\text{Fl.})|$ . Für den Anfangsteil der Fließkurven bei stillstehendem Polanyiapparat ( $u$  nicht zu klein) kann somit die Änderung von  $\tau$  während des Fließens in erster Näherung vernachlässigt werden, und wir haben

$$d\sigma/dt(\text{Fl.}) = d\varphi(u)/dt. \quad (13b)$$

Durch Integration erhalten wir daraus die bekannte Beziehung

$$\Delta\sigma(u_1, u) = \varphi(u_1) - \varphi(u).$$

Aus (13a) und (13b) ersehen wir, daß für die Kurven  $u = \text{const.}$  die Funktion  $f$ , dagegen für das dynamische Fließen der Funktion  $\varphi$  maßgebend ist. Die Tatsache, daß  $d\tau/dt$  und nicht  $\tau$  selbst eine Funktion der Variablen  $\sigma, a, u$ , ist, ist gleichbedeutend damit, daß keine Fließfläche  $u = F(\sigma, a)$  existiert.

### Zusammenfassung.

1. Es wird ein Verfahren zur Herstellung zylindrischer Naphthalin-einkristalle beschrieben (§ 2).

2. Die Kristalle besitzen zwei Gleitsysteme: I:  $(ab), b$ ; II:  $(ac), c''$ . Die Gleitrichtung  $c''$  kann nicht genau angegeben werden; sie liegt in der Nähe der Senkrechten  $c'$  zu  $a$  (§ 4).

3. Bei Längsdehnungs- und Druckverformungen tritt nur das Gleitsystem I in Tätigkeit (§ 5). Das Schmid'sche Schubspannungsgesetz ist befriedigend erfüllt (§ 7). Verschiedene Schwierigkeiten bei obigen Verformungsarten führen zur Anwendung der Schiebegleitung. Die kritische Schubspannung bei Schiebegleitung (12–14 g/mm<sup>2</sup>, je nach der Zuggeschwindigkeit) liegt um etwa 30% höher als bei Längsdehnung (9,3 g/mm<sup>2</sup>) (§ 7). Die allgemeinen Gesetzmäßigkeiten des Gleitens sind bei Naphthalinkristallen dieselben wie bei Metall- und Ionenkristallen.

4. Es werden Verfestigungskurven bei konstanten Zuggeschwindigkeiten des Polanyiapparates aufgestellt und gezeigt, daß diese praktisch als Kurven konstanter Gleitgeschwindigkeit angesehen werden können (§§ 8 und 9).

5. Es wird untersucht, ob das plastische Verhalten durch eine

Funktion  $u = F(\sigma, a)$  (Fließfunktion) beschrieben werden kann ( $u$  Gleitgeschwindigkeit,  $\sigma$  Schubspannung,  $a$  Abgleitung), oder mit anderen Worten, ob die Kurven konstanter Gleitgeschwindigkeit auf einer Fläche  $u = F(\sigma, a)$  (Fließfläche) liegen. Fließversuche bei konstanter Spannung und bei stillstehendem Polanyiapparat zeigen, daß dies nicht der Fall ist; d. h. die Geschwindigkeitsabhängigkeit dieser Kurven kann nicht ausschließlich auf einen Einfluß der Geschwindigkeit (dynamischer Einfluß) zurückgeführt werden. Auch die Erholung (etwa 20% in 12 Stunden bei Zimmertemperatur) ist nicht hinreichend groß, um die beobachtete Geschwindigkeitsabhängigkeit zu bewirken. Es muß also entweder noch ein weiterer Vorgang für das plastische Verhalten von Bedeutung sein, dessen Wirkung einer zusätzlichen Erholung gleichkommt, oder die Erholung während der Verformung ist von der Erholung in den Ruhepausen verschieden (§§ 11 und 12).

6. Aus dem Fließen in der Nähe der kritischen Schubspannung und bei Änderung der Zuggeschwindigkeit wird der dynamische Einfluß quantitativ bestimmt. Das Ergebnis lautet: Bei jedem Deformationsvorgang enthält die Schubspannung einen Anteil  $\Delta\sigma$ , der durch die Gleitgeschwindigkeit an sich bedingt ist und nur von dieser abhängt:  $\Delta\sigma = \varphi(u)$ . Ziehen wir in jedem Punkt einer »Verfestigungskurve«  $\sigma = \sigma(a)$  den Betrag  $\Delta\sigma$  ab, so erhalten wir eine Kurve  $\tau = \tau(a)$ , welche die reinen Verfestigungseigenschaften zum Ausdruck bringt. Es gilt also:

$$\sigma - \tau = \varphi(u) \text{ oder } u = F(\sigma - \tau).$$

Die Verfestigungsfunktion  $\tau$  ist keine Funktion der Variablen  $a$  und  $u$  allein, da sonst  $u = F(\sigma - \tau)$  eine Fließfunktion wäre (§ 13).

7. Der Verlauf der Verfestigungskurven bei Änderung der Zuggeschwindigkeit führt zu den Ansatz  $d\tau/dt = f(\tau, a, u)$  (§ 15).

Es ist anzunehmen, daß die Ergebnisse der Ziffern 5—7 für alle plastischen Stoffe gültig sind; qualitativ sind die Verhältnisse bei den Metallen dieselben wie bei Naphthalin; quantitative Messungen liegen noch nicht vor.

Die vorliegende Arbeit wurde im Institut für theoretische Physik der technischen Hochschule Stuttgart angefertigt. Ich erlaube mir, Herrn Professor Dr. P. P. Ewald für die Anregung zu dieser Arbeit und deren wohlwollende Förderung meinen besten Dank auszusprechen. Herrn Werkmeister E. Niebel danke ich für die Herstellung der Apparaturen und die sorgfältige Bearbeitung der Kristalle.

**Literaturangaben.**

1. Robertson, J. M., Proc. Roy. Soc. London (A) **142** (1933) 674.
2. Nacken, Neues Jb. Mineral., Geol., Paläont. **2** (1915) 156.
3. Groth, P., Chem. Kristallogr. **V**.
4. Sundararajan, K. S., Z. Kristallogr. **93** (1936) 238.
5. Bausch, K., Z. Physik **93** (1935) 479.
6. Taylor, G. J., Proc. Roy. Soc. London **111** (1926) 529; **116** (1927) 16.
7. Schmid, E., u. W. Boas, Kristallplastizität. Berlin 1935.
8. Orowan, E., Zur Kristallplastizität I–V. Z. Physik **89** (1934) 605, 615, 364 [I–III]; **97** (1935) 573 [IV]; **98** (1936) 382 [V].
9. Becker, R., Physik. Z. **26** (1925) 919.

Eingegangen am 31. Mai 1937.

---



## Die Kristallstruktur der Alkaliperrhenate und -perjodate.

Von J. Beintema in Groningen.

§ 1. Bei den in dem hiesigen Laboratorium untersuchten Alkaliosmiamaten<sup>1)</sup> wurde gefunden, daß das Kaliumsalz die Scheelitstruktur besitzt. Wenn das Kalium durch Ammonium, Rubidium oder Thallium ersetzt wird, so ändert sich der Strukturtypus. Diese letzteren Verbindungen kristallisieren nicht tetragonal, sondern rhombisch. Die Struktur ist jedoch der Scheelitstruktur noch sehr ähnlich und hat einen ausgeprägt pseudo-tetragonalen Charakter. Das Cäsiumosmiamat kristallisiert gleichfalls rhombisch, doch der Strukturtypus dieser Verbindung weicht stark von dem Typus der anderen Osmiamaten ab.

Von den Alkaliperrhenaten sowie von den Alkaliperjodaten waren die Kaliumsalze schon röntgenographisch untersucht worden<sup>2)</sup>. Jedem dieser zwei Salze wurde ebenfalls die Scheelitstruktur zugeschrieben. Es wäre also wahrscheinlich, daß sich bei den Perrhenaten und Perjodaten analoge Strukturunterschiede vorfinden würden, wie sie bei den Osmiamaten beobachtet wurden. Die vorliegende Untersuchung wurde angestellt in der Absicht, die morphotropischen Verhältnisse in diesen Verbindungsreihen festzustellen und so eine tiefere Einsicht in die Gesetze zu erhalten, die den Kristallbau der Verbindungen vom Typus  $A\{BX_4\}$  beherrschen.

§ 2. Die Alkalisalze der Perrheniumsäure wurden erhalten durch Versetzen einer warmen Lösung des Bariumsalzes mit einer Lösung des Alkalikarbonates oder des Alkalisulfates. Nach Abkühlung der filtrierten Lösung, — oder im Falle des leichtlöslichen Natriumsalzes, nach Verdunstung der Lösung, — kristallisieren die bezüglichen Salze in tetragonalen Bipyramiden aus.

Das Bariumperrhenat kristallisiert in rechteckigen Tafeln, welche dem monoklinen Kristallsystem zugehören. Das Achsenverhältnis ist:

$$a : b : c = 0,9778 : 1 : 0,5924; \beta = 90^\circ.$$

Beobachtete Formen:  $a\{100\}$ ,  $r\{101\}$ ,  $b\{010\}$ ,  $R\{\bar{1}01\}$ ,  $m\{120\}$ , und weiterhin noch  $n\{110\}$ ,  $o\{121\}$ ,  $s\{111\}$  untergeordnet und oft teilweise oder gänzlich fehlend.

1) Jaeger, F. M., und Zanstra, J. E., Rec. Trav. chim. Pays-Bas 51 (1932) 1051.

2) Broch, E. K., Z. physik. Chem. B 6 (1929) 22. Hylleraas, E., Z. Physik 39 (1926) 308.

Winkelwerte:	Gemessen	Berechnet
$a-r$ (100)–(101)	$*58^{\circ} 47'$	—
$a-R$ (100)–(101)	$*58^{\circ} 47'$	—
$a-n$ (100)–(110)	$*44^{\circ} 21'$	—
$n-m$ (110)–(120)	$18^{\circ} 58'$	$18^{\circ} 34'$
$b-c$ (010)–(121)	$44^{\circ} 33'$	$44^{\circ} 37'$

Auf (100) wurde ein Achsenbild beobachtet; die zweite Mittellinie ist parallel zu [010]; die erste Mittellinie schließt mit der Normalen auf (100) einen Winkel von  $14^{\circ}$  ein;  $2E = 77^{\circ}$ ;  $\rho < \nu$ ; optisch negativ<sup>1)</sup>.

Mit Hilfe einiger Drehaufnahmen wurden die Abmessungen der Elementarzelle bestimmt. Die Gitterkonstanten sind:

$$a_0 = 12,19 \text{ \AA}; b_0 = 12,44 \text{ \AA}; c_0 = 7,33 \text{ \AA}.$$

Aus dem spez. Gew. = 4,0 folgt als Inhalt der Zelle:  $\{Ba(ReO_4)_2\}_4$ .

§ 3. In der Reihe der Perrhenate zeigen die Natrium-, Ammonium- und Rubidiums Salze, wie die schon früher untersuchten Kalium- und Silbersalze, eine tetragonal-bipyramidale Symmetrie. Die Kristalle waren immer von den Formen {101} und {112} begrenzt. Die Abwesenheit der vertikalen Symmetrieebenen zeigte sich nicht in der Flächenentwicklung der Kristalle, sondern wohl in den Laue bildern senkrecht zu (001), welche zwar geringe, doch unverkennbare Abweichungen der ditetragonalen Symmetrie verrieten.

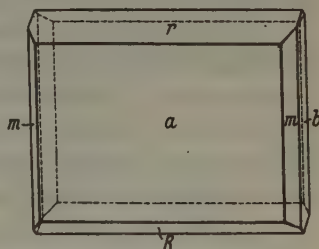


Fig. 1. Kristallform von  $Ba(ReO_4)_2$ .

Das auf röntgenspektrographischem Wege bestimmte Achsenverhältnis ist für:

$$\begin{aligned} NaReO_4 \quad a : c &= 1 : 2,185_4 \\ NH_4ReO_4 \quad a : c &= 1 : 2,20_4 \\ RbReO_4 \quad a : c &= 1 : 2,26_9. \end{aligned}$$

Einen ganz verschiedenen Habitus zeigen das Cäsium- und das Thallosalz. Diese kristallisieren beide in rhombischen Tafeln, welche aber einen ausgesprochenen pseudotetragonalen Charakter haben, wie namentlich das Laue bild von  $TlReO_4$  senkrecht zu (001) zeigt.

Die Kristalle wurden hier von den Formen {001} (vorherrschend) und {112} begrenzt. Beim Thalloperrhenat wurden überdies noch die Formen {101} und {011} beobachtet. Das Achsenverhältnis wurde in diesen beiden Fällen zu:

1) Die goniometrische und optische Untersuchung wurde von Dr. P. Terpstra ausgeführt.

$$CsReO_4 \quad a : b : c = 0,96_1 : 1 : 2,38_8$$

$$TlReO_4 \quad a : b : c = 0,97_1 : 1 : 2,29_8$$

bestimmt.

Im polarisierten Lichte erwiesen sich einige scheinbar einfache Kristalle von  $CsReO_4$  als Zwillinge nach (110), deren Teile also in bezug aufeinander um einen Winkel von nahezu  $90^\circ$  gedreht sind. Die Auslöschungsrichtungen in den zwei Teilen fallen nicht zusammen, sondern bilden miteinander einen Winkel von etwa  $2^\circ$ .

Die Kristalle des Cäsiumsalzes zeigen in konvergentem Lichte zwischen gekreuzten Nikols das Achsenbild eines zweiachsigen Kristalles. Die erste Mittellinie ist [001], die zweite [010]. Der scheinbare Winkel der optischen Achsen ist groß. Die Kristalle sind optisch negativ.

Nach der Methode von Giebe und Scheibe<sup>1)</sup> untersucht, zeigten die Kristalle keine Piezoelektrizität. Eine niedrigere Symmetrie als die rhombisch-bipyramidale ist also unwahrscheinlich.

§ 4. Die Reihe der Perjodate ist durchaus analog mit dem der Perrhenate. Wie das Natrium-, das Kalium- und das Silbersalz, zeigen auch das Ammonium- und das Rubidiumperjodat tetragonal-bipyramidale Symmetrie, während das Cäsiumperjodat wieder rhombisch-bipyramidal kristallisiert. Auch der Habitus der Kristalle stimmt in beiden Reihen vollständig überein. Die Isomorphie zwischen den Perrhenaten und den Perjodaten zeigt sich besonders deutlich in den Laue bildern.

Das Achsenverhältnis der hier untersuchten Kristalle der Perjodate ist:

$$NH_4JO_4 \quad a : c = 1 : 2,15_4$$

$$RbJO_4 \quad a : c = 1 : 2,20_8$$

$$CsJO_4 \quad a : b : c = 0,97_1 : 1 : 2,38_8$$

§ 5. Die Gitterkonstanten wurden bestimmt mit Hilfe einer Pulveraufnahme bei Benutzung einer Eichsubstanz mit bekannter Gitterkonstante. Von den beiden angewandten Eichsubstanzen: Natriumchlorid und Silber, erwies letzteres sich als besonders gut geeignet, weil es auch bei größeren Abbeugungswinkeln noch scharfe Linien liefert. Innerhalb der Versuchsfehler zeigten beide Eichsubstanzen die richtige Gitterkonstante. Diese wurde nach der von Bradley und Jay<sup>2)</sup> vorgeschlagenen Präzisionsmethode bestimmt. Bei dieser Methode wird die Tatsache benutzt, daß bei der Berechnung der Gitterkonstante aus der Lage der Debye-Scherrer-Linien alle Fehler, welche von dem Durchmesser des Präparates, von der Absorption der Strahlung im Präparat, von der Divergenz der einfallenden Röntgenstrahlung oder der exzentri-

1) Giebe, E., und Scheibe, A., Z. f. Physik. **33** (1925) 760.

2) Bradley, A. J., und Jay, A. H., Proc. physic. Soc. **44** (1932) 563.

schen Lage des Präparats herrühren, zu Null konvergieren, wenn der Abbeugungswinkel  $2\theta$  sich  $180^\circ$  nähert. Durch Extrapolation der aus den verschiedenen Linien berechneten Werten der Gitterkonstante als Funktion von  $\sin^2 \theta$  für den Wert  $\sin^2 \theta = 1$  — wird der richtige Wert dieser Konstante gefunden. Vorbedingung ist hierbei, daß der Abbeugungswinkel genau bestimmt werden kann, daß also der Einfluß einer etwaigen Längenänderung des Filmes eliminiert werden kann. Dies war in unserem Falle möglich durch eine in den Rand des Filmbehälters angebrachte Gradteilung, die von der Streustrahlung gleichzeitig auf dem Film abgebildet wurde. In Fig. 2 ist diese Extrapolation im Falle des Silbers angegeben. Die Gitterkonstante der benutzten Eichsubstanzen, die in dieser Weise bestimmt wurde, war:

$$\begin{aligned} \text{für Silber} \quad a_0 &= 4,077_7 \pm 0,000_2 \text{ \AA} \\ \text{für Natriumchlorid} \quad a_0 &= 5,626 \pm 0,002 \text{ \AA}. \end{aligned}$$

Diese Werte sind in vorzüglicher Übereinstimmung mit den in der Literatur angegebenen:

$$\begin{aligned} \text{Silber} \quad a_0 &= 4,077_8 \pm 0,000_1 \text{ \AA}^1) \\ \text{Natriumchlorid} \quad a_0 &= 5,626 \text{ \AA}^2). \end{aligned}$$

§ 6. In Tabelle I ist ein Beispiel für die Auswertung der so erhaltenen Spektrogramme gegeben. Aus den erhaltenen Gitterkonstanten

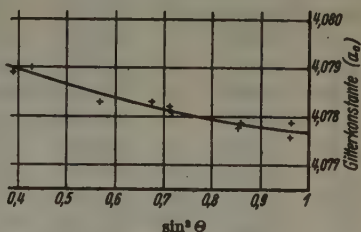


Fig. 2. Gitterkonstante von Silber.

Tabelle I. Pulveraufnahmen von Rubidiumperrhenat mit Silber.

No.	2 l (cm)	Int.	Winkel $\theta$	$\sin^2 \theta$ beob.	$\sin^2 \theta$ korrig.	$\sin^2 \theta$ berechnet.	Indizes (hkl)	$\lambda$
1	3,366	4	$8^\circ 24'$	0,0213	0,0211	0,0210	(101)	$\alpha$
2	4,648	3	$11^\circ 36'$	0,0404	0,0400	0,0397	(112)	$\beta$
3	5,153	10	$12^\circ 51'$	0,0495	0,0490	0,0488	(112)	$\alpha$
						0,0483	(103)	$\alpha$
4	5,455	4	$13^\circ 36'$	0,0553	0,0548	0,0546	(004)	$\alpha$
5	6,203	6	$15^\circ 28'$	0,0712	0,0705	0,0702	(200)	$\alpha$
6	6,912	2	$17^\circ 14'$	0,0878		0,0870	(111) Ag	$\beta$
7	7,080	3	$17^\circ 40'$	0,0920	0,0912	0,0912	(211)	$\alpha$
8	7,503	2	$18^\circ 43'$	0,1030	0,1021	0,1028	(105)	$\alpha$
9	7,680	7	$19^\circ 9'$	0,1077		0,1067	(111) Ag	$\alpha$

1) Neuburger, M. C., Z. Kristallogr. 98 (1936) 4.

2) Goldschmidt, V. M., Skr. Akad. Oslo. 1927 Nr. 8.



Tabelle I (Fortsetzung).

No.	2 l (cm)	Int.	Winkel $\theta$	$\sin^2 \theta$ beob.	$\sin^2 \theta$ korrig.	$\sin^2 \theta$ berechnet	Indizes (hkl)	$\lambda$
10	8,123	2	20° 16'	0,1200	0,1190	0,1185	(213)	$\alpha$
11	8,333	7	20° 47'	0,1259	0,1249	0,1248	(204)	$\alpha$
12	8,876	6	22° 8'	0,1420	0,1410	0,1405	(226)	$\alpha$
13	8,911	6	22° 14'	0,1432		0,1423	(200) Ag	$\alpha$
14	9,317	2	23° 14'	0,1557	0,1546	0,1542	(312)	$\beta$
15	9,431	7	23° 31'	0,1593	0,1582	0,1579	(116)	$\alpha$
16	9,897	4	24° 41'	0,1744	0,1732	0,1731	(215)	$\alpha$
17	10,378	9	25° 53'	0,1906	0,1894	0,1892	(312)	$\alpha$
18	10,549	8	26° 19'	0,1965	0,1953	0,1950	(224)	$\alpha$
19	11,202	3	27° 57'	0,2196	0,2183	0,2183	(008)	$\alpha$
20	11,559	3	28° 50'	0,2326	0,2313	0,2317	(321)	$\alpha$
21	11,889	3	29° 39'	0,2448	0,2434	0,2433	(305)	$\alpha$
22	12,202	3	30° 26'	0,2566	0,2552	0,2549	(217)	$\alpha$
23	12,285	3	30° 39'	0,2598	0,2584	0,2590	(323)	$\alpha$
24	12,849	3	32° 3'	0,2816	0,2802	0,2809	(400)	$\alpha$
25	12,961	6	32° 20'	0,2861		0,2846	(220) Ag	$\alpha$
26	13,057	6	32° 34'	0,2897	0,2882	0,2885	(208)	$\alpha$
27	13,309	8	33° 12'	0,2998	0,2983	0,2984	(316)	$\alpha$
28	14,083	6	35° 8'	0,3311	0,3296	0,3297	(332)	$\alpha$
29	14,220	5	35° 28'	0,3367	0,3352	0,3355	(404)	$\alpha$
30	14,604	6	36° 26'	0,3526	0,3511	0,3512	(420)	$\alpha$
31	14,784	5	36° 53'	0,3601	0,3586	0,3588	(228)	$\alpha$
32	15,203	5	37° 55'	0,3777	0,3761	0,3762	(1 1 01)	$\alpha$
33	15,552	7	38° 48'	0,3925		0,3913	(311) Ag	$\alpha$
34	15,898	7	39° 39'	0,4073	0,4058	0,4058	(424)	$\alpha$
35	16,394	5	40° 54'	0,4285		0,4268	(222) Ag	$\alpha$
36	16,674	5	41° 36'	0,4407	0,4392	0,4389	(336)	$\alpha$
37	17,390	7	43° 23'	0,4717	0,4702	0,4702	(512)	$\alpha$
38	18,061	5	45° 3'	0,5009	0,4995	0,4992	(408)	$\alpha$
39	18,446	6	46° 1'	0,5177	0,5163	0,5167	(3 1 10)	$\alpha$
40	19,480	4	48° 35'	0,5626	0,5612	{ 0,5619 0,5614	{ (440) (2 0 12)	{ $\alpha$ $\alpha$
41	19,658	6	49° 2'	0,5702	0,5688	{ 0,5691 0,5695	{ (400) Ag (428)	{ $\alpha$ $\alpha$
42	19,892	5	49° 37'	0,5802	0,5789	0,5793	(516)	$\alpha$
43	20,627	6	51° 27'	0,6116	0,6104	0,6106	(532)	$\alpha$
44	20,762	3	51° 47'	0,6174	0,6162	0,6165	(444)	$\alpha$
45	21,127	3	52° 42'	0,6328	0,6316	{ 0,6317 0,6321	{ (2 2 12) (600)	{ $\alpha$ $\alpha$
46	21,762	3	54° 17'	0,6592	0,6581	0,6572	(3 3 10)	$\alpha$
47	22,178	5	55° 19'	0,6762		0,6752	(331) Ag	$\alpha_2$
48	22,270	4	55° 33'	0,6800		0,6786	(331) Ag	$\alpha_1$

Effektiver Kamera-Radius:  $R = 5,742_5$  cm. Cu-K-Strahlung mit Ni-Filter.Quadratische Gleichung:  $\sin^2 \theta = 0,01756 (h^2 + k^2) + 0,003411 \cdot l^2$ .

wurde, außer dem Achsenverhältnis, auch das Volum des Elementarparallelepipedons und (unter Voraussetzung, daß dessen Inhalt  $[A\{BO_4\}]_4$  sei) das spez. Gew. berechnet. Die pyknometrische Bestimmung des spez. Gew. der Perrhenate konnte wegen der kleinen verfügbaren Substanzmengen nicht mit sehr großer Genauigkeit ausgeführt werden; die Zahlen bewiesen jedoch unzweideutig die Richtigkeit der gemachten Voraussetzung. Das spez. Gew. der Perjodate war bereits von Barker<sup>1)</sup> bestimmt.

Tabelle II. Übersicht über die untersuchten Perrhenate und Perjodate.

Salz	$a_0(\text{\AA})$	$c_0(\text{\AA})$	$V(10^{-24} \text{ cm}^3)$	s. G. ber.	s. G. pykn.
$NaReO_4$	$5,362 \pm 0,001$	$11,718 \pm 0,002$	336,9	5,354	5,39
$NH_4ReO_4$	$5,871 \pm 0,003$	$12,942 \pm 0,007$	446,1	3,97 <sub>6</sub>	3,63
$RbReO_4$	$5,803 \pm 0,003$	$13,167 \pm 0,007$	443,5	4,99 <sub>5</sub>	5,7
$NH_4JO_4$	$5,938 \pm 0,003$	$12,790 \pm 0,007$	451,0	3,08 <sub>5</sub>	3,056
$RbJO_4$	$5,874 \pm 0,003$	$12,938 \pm 0,007$	446,4	3,99 <sub>3</sub>	3,912

Salz	$a_0(\text{\AA})$	$c_0(\text{\AA})$	$c_0(\text{\AA})$	$V(10^{-24} \text{ cm}^3)$	s. G. ber.	s. G. pykn.
$CsReO_4$	$5,737 \pm 0,003$	$5,968 \pm 0,003$	$14,241 \pm 0,007$	487,6	5,18 <sub>6</sub>	4,99
$TlReO_4$	$5,623 \pm 0,003$	$5,791 \pm 0,003$	$13,295 \pm 0,007$	432,9	6,93 <sub>2</sub>	6,83
$CsJO_4$	$5,838 \pm 0,003$	$6,014 \pm 0,003$	$14,364 \pm 0,007$	504,3	4,23 <sub>7</sub>	4,259

§ 7. Die röntgenographischen Daten sind bei allen tetragonalen Perrhenaten und Perjodaten in vollkommener Übereinstimmung mit der Annahme, daß die Salze die Scheelitstruktur besitzen.

Die Raumgruppe des Scheelits und der mit dem Scheelit isomorphen Kristallen ist  $C_{4h}^6 - I4_1/a$ . Die Lage der Atome ist:

4Ca: in der vierzähligen Punktlage ( $a$ )<sup>2)</sup>, 4W in der Punktlage ( $b$ ), 16O in der allgemeinen Punktlage ( $f$ ).

Der Raumgruppe  $C_{4h}^6$  liegt ein körperzentriertes Gitter zugrunde. Dementsprechend wurden in keinem Falle Interferenzen beobachtet, deren Indizessumme ungerade war. Auch die Interferenzen (002), (006) oder (0 0 10) fehlten, wie es in dieser Raumgruppe verlangt wird.

Bei der Intensitätsberechnung kann der Einfluß der O-Atome in erster Annäherung vernachlässigt werden. Die Strukturamplitude erhält dann die Form:

$$S_{(hkl)} = 4F_A \cos 2\pi(\frac{1}{4}k + \frac{7}{8}l) + 4F_B \cos 2\pi(\frac{1}{4}k + \frac{3}{8}l).$$

1) Barker, Th. V., J. Chem. Soc. London 98 (1908) 15.

2) Internationale Tabellen zur Bestimmung von Kristallstrukturen. Berlin 1935.

Diese Formel wurde abgeleitet unter Bezugnahme auf die Bedingung der geraden Indizessumme.

Die Strukturamplitude hat in den einzelnen Fällen den folgenden Wert:

wenn  $l$  gerade ist und  $(k + \frac{1}{2}l)$  gerade, also  $h$ ,  $k$  und  $\frac{1}{2}l$  alle gerade, oder alle ungerade sind:  $S_{(hkl)} = 4(F_A + F_B)$ ;

wenn  $l$  gerade ist und  $(k + \frac{1}{2}l)$  ungerade, also  $h$ ,  $k$  und  $\frac{1}{2}l$  teilweise gerade und teilweise ungerade sind:  $S_{(hkl)} = 0$ ;

wenn  $l$  ungerade ist:

$$S_{(hkl)} = 2(F_A - F_B)\sqrt{2}.$$

Dementsprechend wurde beobachtet, daß die Interferenzen: (200), (220), (400), (420), (112), (312), (332), (004), (204), (224), (404), (424), (116), (316), (336) eine große Intensität hatten, während die Reflexe: (110), (310), (202), (114) usw. entweder völlig fehlten oder nur eine äußerst geringe Intensität besaßen. Daß diese Reflexe nicht immer völlig ausgelöscht sind, wird durch den Einfluß der *O*-Atome erklärt; so wurde z. B. (114) immer beobachtet. Die Interferenzen mit ungeraden letzten Indizes waren bei den *Rb*-Salzen schwach, bei den Salzen mit leichterem Alkali-ion mittelstark. Auch die geringen Abweichungen der ditetragonalen Symmetrie im Lauebilde ist in Einklang mit der Annahme einer vorhandenen Scheelitstruktur: die Abweichungen sind nur bedingt durch die unsymmetrische Lage der Sauerstoffatome, welche einen ziemlich geringen Beitrag zu den Intensitätsverhältnissen des Lauebildes liefern.

§ 8. Bei der röntgenographischen Untersuchung der rhombischen Perrhenate und Perjodate stellte sich heraus, daß eine weitgehende Analogie mit den wirklich tetragonalen Salzen vorhanden ist. Nicht nur hat das Elementarparallelepiped, wie schon gezeigt, annähernd die gleichen Dimensionen wie bei den tetragonalen Verbindungen, sondern auch die Intensitäten der Reflexe zeigten dieselben Gesetzmäßigkeiten, welche schon dort gefunden worden waren. Die Interferenzen haben wieder eine große Intensität im Falle, wo  $h$ ,  $k$  und  $\frac{1}{2}l$  alle gerade oder alle ungerade sind. Im Falle, wo  $h$ ,  $k$  und  $\frac{1}{2}l$  teilweise gerade, teilweise ungerade sind, ist sich auch hier die Intensität als verschwindend klein.

Aus den Schwenk- und Drehspektrogrammen war ersichtlich, daß keine Interferenzen auftraten mit den Indizes:

$(0kl)$  wenn  $(k + l)$  ungerade ist;

$(h k 0)$  wenn  $h$  ungerade ist;

$(00l)$  wenn  $l \neq 4n$ .

Die Raumgruppe ist also  $D_{2h}^{16} - Pnma$ .

In dieser Raumgruppe liegen nur vier- und achtzählige Punktlagen vor. Die Alkaliatome wie die *Re(J)*-Atome sind in eine der vierzähligen Punktlagen zu setzen. Die Punktlagen (a) und (b)<sup>1)</sup> können als mögliche Lage der *Re*- oder *J*-Atome außer Betracht bleiben, denn diese Atome mit den mehr oder weniger tetraedrisch darum angeordneten *O*-Atomen können kein Symmetriezentrum besitzen. Außerdem kann das Fehlen der Reflexe (006) und (002) nur erklärt werden, wenn diese Atome, wie die Alkaliatome, eine Punktlage mit  $z = \frac{n}{8}$  haben. Diesen Atome sind also zwei Punktlagen (c), mit  $z = \frac{5}{8}$ , bzw.  $\frac{1}{8}$  zuzuschreiben.

Aus der großen Intensität der Reflexe (*hkl*), wenn *h*, *k* und  $\frac{1}{2}l$  alle gerade oder alle ungerade sind, folgt, daß man die halbe Zelle, — welche man erhält, wenn man den Identitätsabstand des Gitters in der Richtung der *z*-Achse halbiert, — mehr oder weniger als allseitig flächenzentriert betrachten muß. Dies ist der Fall, wenn die Parameter *x* der beiden Punktlagen (c) wenig von Null abweichen.

Die Lage der *Cs*- bzw. *Tl*-Atome und der *Re*- bzw. *J*-Atome ist also:

$$\begin{aligned} 4Cs(Tl): & x, \frac{1}{4}, \frac{1}{8}; \quad \bar{x}, \frac{3}{4}, \frac{7}{8}; \quad x + \frac{1}{2}, \frac{1}{4}, \frac{3}{8}; \quad \frac{1}{2} - x, \frac{3}{4}, \frac{5}{8} \\ 4Re(J): & x', \frac{1}{4}, \frac{5}{8}; \quad \bar{x}', \frac{3}{4}, \frac{3}{8}; \quad x' + \frac{1}{2}, \frac{1}{4}, \frac{7}{8}; \quad \frac{1}{2} - x', \frac{3}{4}, \frac{1}{8}. \end{aligned}$$

§ 9. Die Parameter *x* und *x'* wurden aus den Intensitäten der Reflexe im Lauebilde senkrecht zu (001) bestimmt. Im Lauebilde des Thalloperrhenates haben die Reflexe (*hkl*) und (*khl*) immer nahezu die gleiche Intensität. Das Bild hat scheinbar tetragonale Symmetrie. Die einzig wahrnehmbare Abweichung dieser Symmetrie ist ein kleiner Unterschied in dem Abstand der Interferenzflecken von der Mitte des Bildes in horizontaler und vertikaler Richtung.

In diesem Bilde wurden nur Reflexe beobachtet, deren Indizes der Bedingung: *h*, *k* und  $\frac{1}{2}l$  alle gerade oder alle ungerade genügen. Auch im Drehspektrogramm fehlten Reflexe, deren Indizes dieser Bedingung nicht genügen, oder sie hatten nur eine außerordentlich kleine Intensität.

Die Verteilung der streuenden Masse in der Zelle ist also derartig, daß die obenerwähnte halbe Zelle praktisch vollständig flächenzentriert ist.

Die gleiche Intensität der Interferenzen (*hkl*) und (*khl*) ist nur dann erklärbar, wenn der Wert der Parameter *x* und *x'* = 0 ist.

Das Streuvermögen der *Tl*-Atome ist offenbar gleich dem der *Re*-Atome. Nach James und Brindley<sup>2)</sup> ist das Streuvermögen des Thalliums bei allen Werten von  $(\sin \theta)/\lambda$  etwas größer als das des Rhe-

1) Siehe Fußnote 2 S. 305.

2) Internationale Tabellen zur Bestimmung von Kristallstrukturen. Berlin 1935, II, S. 751.



niums. Daß dieser Unterschied bei fast allen Interferenzen nicht beobachtet werden konnte, ist dem Einfluß der Sauerstoffatome zuzuschreiben.

Die Lage der Atome ist beim Thalloperrhenat also:

$$4\text{ }Tl: 0, \frac{1}{4}, \frac{1}{8}; 0, \frac{3}{4}, \frac{7}{8}; \frac{1}{2}, \frac{1}{2}, \frac{3}{8}; \frac{1}{2}, \frac{3}{4}, \frac{5}{8},$$

$$4\text{ }Re: 0, \frac{1}{4}, \frac{5}{8}; 0, \frac{3}{4}, \frac{3}{8}; \frac{1}{2}, \frac{1}{2}, \frac{7}{8}; \frac{1}{2}, \frac{3}{4}, \frac{1}{8}.$$

§ 10. Das Lauebild von Cäsiumperrhenat zeigt, daß der pseudotetragonale Charakter hier viel weniger scharf ausgeprägt ist wie bei dem Thallosalz. Die Parameter  $x$  und  $x'$  sind hier nicht genau  $= 0$ . Die Parameter wurden berechnet aus dem Verhältnis der Intensitäten einiger Reflexe im Lauebilde. Nur Reflexe, deren letzter Index derselbe war und die derselben Wellenlänge entsprachen, wurden miteinander verglichen. Die Intensitätsunterschiede sind dann nur von dem Strukturfaktor bedingt<sup>1)</sup>.

Die Intensitäten wurden geschätzt durch Vergleich der Schwärzung mit der Schwärzung einer Reihe Flecken auf einem Streifen desselben Filmmaterials, welche durch ein feines Bündel der Röntgenstrahlung bei variierten Exponierungszeiten hervorgerufen wurden. Macht man die Annahme, daß die Unsicherheit in dem Verhältnis der in dieser Weise geschätzten Intensitäten nicht mehr als ein Faktor 2 ausmacht, so kann die Unsicherheit in den berechneten Parametern immer angegeben werden.

Wenn die vorläufige Annahme gemacht wird, daß der Absolutwert der Parameter  $x$  und  $x'$  derselbe ist, dann kann dieser Absolutwert aus dem Verhältnis  $I_{(512)} : I_{(152)} = 1 : 32$  berechnet werden zu:  $0,044 \pm 0,004$  oder  $0,056 \pm 0,004$ . Aus dem Fehlen der Reflexe (716) und (736) kann geschlossen werden, daß der erstgenannte Wert der richtigere ist. Das Verhältnis  $I_{(176)} : I_{(716)}$  und  $I_{(376)} : I_{(736)}$  ist größer als 8:1. Hieraus lassen sich die Grenzwerte, zwischen denen die Parameter gelegen sind, berechnen zu:  $0,028 < (x \text{ und } x') < 0,043_6$ .

Die Frage, ob  $x$  und  $x'$  gleiches oder entgegengesetztes Vorzeichen haben, kann entschieden werden aus den verhältnismäßig großen Intensitäten der Reflexe (715), (717), (513), (515), (623), (625), (627), (735), (535) und (533). Diese Intensitäten können nur dann erklärt werden, wenn die *Cs*- und *Re*-Atome ihre Wirkung gegenseitig verstärken. Dies ist der Fall, wenn  $x$  und  $x'$  nicht nur entgegengesetztes Vorzeichen, sondern auch annähernd denselben Absolutwert haben.

1) Vgl. z. B. Ewald, P. P., Kristalle und Röntgenstrahlen. Berlin 1923, S. 114 u. f.

Aus dem Streuvermögen von *Re* und *Cs*, wie dieses durch James und Brindley<sup>1)</sup> gegeben ist, kann man das Verhältnis  $I_{(502)} : I_{(152)}$  berechnen zu: 1 : 27, wenn  $x = -x' = 0,042$ .

Das geschätzte Intensitätsverhältnis dieser zwei Reflexe (1 : 23) ist hiermit in befriedigender Übereinstimmung. Diese Tatsache ist ein Argument zugunsten der Richtigkeit der Annahme, daß die Parameter denselben Absolutwert haben.

Die in einer Ebene (001) gelegenen *Re*-Atome bilden also ein einfaches rechteckiges Gitter, daß von den *Cs*-Atomen zentriert ist.

Die Einzelheiten des Lauebildes können also gut erklärt werden, wenn man den *Cs*- und *Re*-Atomen die folgende Lage zuteilt:

4 <i>Cs</i> : 0,042, 0,250, 0,125;	4 <i>Re</i> : 0,958, 0,250, 0,625;
0,958, 0,750, 0,875;	0,042, 0,750, 0,375;
0,542, 0,250, 0,375;	0,458, 0,250, 0,875;
0,458, 0,750, 0,625.	0,542, 0,750, 0,125.

Die Lage der *O*-Atome ist aus den röntgenographischen Daten schwer zu bestimmen. Wahrscheinlich ist jedes *Re*-Atom von einem mehr oder weniger regelmäßigen Sauerstofftetraeder umgeben, wovon zwei Atome in der Symmetrieebene und zwei daneben liegen.

§ 11. Bei der Indizierung des Lauebildes des Cäsiumperjodates senkrecht zu (001) ergab sich, daß die Intensität der Reflexe erster Ordnung, deren Indizessumme ( $h + k$ ) ungerade ist, sehr gering war. Die Elementarzelle ist also ziemlich angenähert in der *c*-Fläche zentriert. Dies ist nur der Fall, wenn auch hier  $x$  und  $x'$  entgegengesetztes Vorzeichen und ungefähr denselben Absolutwert haben. Dieser Absolutwert wurde wieder bestimmt aus den Intensitätsverhältnissen im Lauebild. Verwertet wurden die Verhältnisse:

$$\begin{aligned} I_{(512)} : I_{(152)} &= 1 : 6 \\ I_{(718)} : I_{(178)} : I_{(558)} &= 1 : 6 : 16 \\ I_{(376)} : I_{(736)} &= 8 : 1. \end{aligned}$$

Der Parameterwert, welche die beste Übereinstimmung zwischen gemessenen und berechneten Werten zeigte, war:  $x = -x' = 0,030$ . Die Lage der *Cs*- und *J*-Atome in der Zelle ist also:

4 <i>Cs</i> : 0,030, 0,250, 0,125;	4 <i>J</i> : 0,970, 0,250, 0,625;
0,970, 0,750, 0,875;	0,030, 0,750, 0,375;
0,530, 0,250, 0,375;	0,470, 0,250, 0,875;
0,470, 0,750, 0,625.	0,530, 0,750, 0,125.

1) Siehe Fußnote 2 S. 307.

Die Lage der Sauerstoffatome wurde auch hier wieder nicht bestimmt.

§ 12. Die von F. M. Jaeger und J. E. Zanstra in obenerwähnter Untersuchung der Osmiamate abgeleitete Struktur der Ammonium-, Rubidium- und Thallosalze weicht in einigen Punkten etwas von der hier abgeleiteten Struktur von  $TlReO_4$ ,  $CsReO_4$  und  $CsJO_4$  ab. So wurde bei den Osmiamaten angenommen, daß  $x$  und  $x'$  dasselbe Vorzeichen haben, welche Annahme nicht weiter begründet wurde. Im Gegenteil, die auffallende Ähnlichkeit der Lauebilder von  $CsReO_4$  und  $RbOsNO_3$  macht es sehr wahrscheinlich, daß die Lage der schweren Atome in beiden Verbindungen ungefähr dieselbe ist. Auch bei diesen Osmiaten ist also entgegengesetztes Vorzeichen der  $x$ -Parameter der Os- und Alkaliatome anzunehmen. Auch die Voraussetzung der rhombisch-bisphenoidischen Symmetrie wird durch keine experimentelle Daten gestützt. Die Flächenentwicklung der Kristalle ist in vollkommener Übereinstimmung mit der holoedrischen Symmetrie. Das Fehlen der Interferenzen ( $h00$ ) und ( $0k0$ ) und ( $00l$ ), wenn  $h$  bzw.  $k$  und  $l$  ungerade sind, ist nicht nur eine Bedingung in der Raumgruppe  $D_2^4$ , sondern ebenso in der Raumgruppe  $D_{2h}^{16}$ .

§ 13. D. Vorländer und G. Dalichau<sup>1)</sup> haben gefunden, daß Thalloperrhenat bei  $123^\circ$  sich in eine zweite, gleichfalls anisotrope Modifikation umwandelt. In der Absicht, womöglich auch die Kristallstruktur dieser Modifikation zu bestimmen, wurde ein Debye-Scherrer-Spektrogramm hergestellt: das Kristallpulver war aufgeklebt auf einem Kupferdraht, der elektrisch auf ungefähr  $150^\circ$  geheizt wurde. Infolge der starken Absorption der Röntgenstrahlung im Thalloperrhenat enthielt das Spektrogramm keine Linien, die von dem Kupfer herrührten.

Tatsächlich war das Spektrogramm bei  $150^\circ$  nicht identisch mit dem bei Zimmertemperatur erhaltenen. Nach Abkühlung zeigte das Präparat wieder das ursprüngliche Röntgenbild: die Umwandlung ist also reversibel.

Die wegen Absorption, Exzentrizität des Präparats und Divergenz der Strahlenbündel anzubringende Korrektur wurde bestimmt aus dem Spektrogramm desselben Präparates bei Zimmertemperatur, wo die schon früher bestimmten theoretischen Werte von  $\sin^2\theta$  mit den gemessenen Werten verglichen werden konnten.

Es zeigte sich, daß das Spektrogramm des Thalloperrhenates oberhalb seinen Umwandlungstemperatur vollständig erklärt werden konnte aus

1) Vorländer, D., und Dalichau, G., Ber. 66 (1933) 1534.

der Annahme einer »Scheelitstruktur« dieser Modifikation. Die Elementarzelle des Gitters hat die Dimension:

$$a_0 = 5,761 \pm 0,005 \text{ \AA}; \quad c_0 = 13,33 \pm 0,01 \text{ \AA}.$$

Das Volumen der Zelle ist  $442 \cdot 10^{-24} \text{ cm}^3$ . Das spez. Gew. ist für den Fall, daß die Masse  $(TlReO_4)_4$  in der Zelle vorhanden ist, 6,78. Es wurden nur die Linien beobachtet, deren Indizes der Bedingung:  $(h + \frac{1}{2}l)$ ,  $(k + \frac{1}{2}l)$  und  $(h + k) = 2n$  entsprechen, in Übereinstimmung mit dem auch bei der rhombischen Modifikation gefundenen ungefähr gleich starken Streuvermögen der *Tl*- und *Re*-Atome in dieser Verbindung.

§ 14. Auffallend ist die weitgehende Ähnlichkeit der Spektrogramme der beiden Modifikationen. Der Unterschied zwischen beiden bezieht

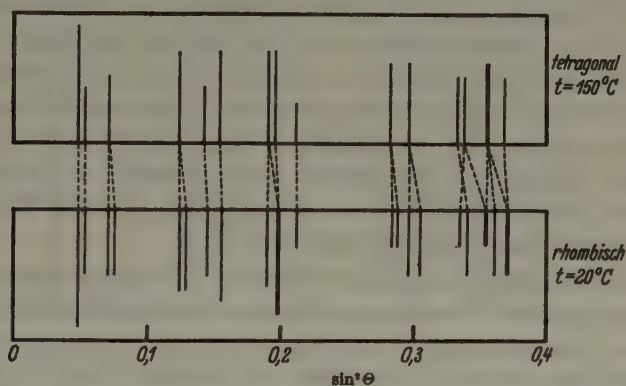


Fig. 3. Pulverdiagramme der beiden Modifikationen von  $TlReO_4$ .

sich hauptsächlich auf die Aufspaltung einiger Linien der tetragonalen Modifikation bei Abkühlung, wenn sie sich in die rhombische Modifikation umwandelt.

Tatsächlich sind die beiden Strukturtypen nahe verwandt. Man kann den Strukturtypus der rhombischen Kristalle aus dem Scheelittypus ableiten, wenn die Atomschichten, welche die Elementarzelle in der *z*-Richtung in vier Teile teilen, abwechselnd in der positiven und negativen Richtung der *a*-Achse etwas verschoben werden. Die Lage der Sauerstofftetraeder ändert sich ebenfalls. Nimmt man als Ideallage dieser Tetraeder diejenige, wobei zwei der Symmetrieebenen parallel zu (100) und (010) sind, so kann man die Lage beim Scheelittypus aus dieser Ideallage hervorgegangen denken durch eine Drehung um die *c*-Achse, die Lage beim rhombischen Typus dagegen durch eine Drehung



um die  $b$ -Achse. Wegen dieser Verwandtschaft wird der rhombische Typus im folgenden als »Pseudo-Scheelittypus« bezeichnet.

§ 15. Es ist naheliegend, zwischen den gefundenen Tatsachen und den Radien der Ionen einen Zusammenhang zu suchen, wie dieser gefunden wurde bei den einfachsten Verbindungen der Typen  $AB$  und  $AB_2$ . Vorläufig kann man die hier besprochenen Verbindungen  $A(BX_4)$  auch auffassen als binäre Verbindungen mit den Kationen  $A$  und den Anionen  $(BX_4)$ . Wie Niggli<sup>1)</sup> gezeigt hat, kann die Scheelitstruktur aufgefaßt werden als ein »Doppeldiamantgitter«. Die Kationen, sowohl wie die Anionen, bilden ein tetragonal deformiertes Diamantgitter. Das merkwürdige dieser Struktur ist, daß der kürzeste Abstand zwischen Kation und Anion gleich dem kürzesten Abstand zwischen zwei Kationen oder zwischen zwei Anionen ist. Bei allen anderen Strukturtypen der binären Verbindungen ist der Abstand  $AB$  kleiner als die Abstände  $AA$  oder  $BB$ . Ein derartiges Gitter ist nur möglich bei komplexen Ionen, welche keine Kugelsymmetrie aufweisen. Infolge der Anziehung der Sauerstoffatome durch die Kationen, werden die Anionen sich in solcher Weise gruppieren, daß die Sauerstoffatome mehr oder weniger genau zwischen Kation und Zentralatom liegen werden, — wodurch deren Abstand verhältnismäßig groß sein kann, ohne daß die Stabilität des Kristallgebäudes aufgehoben wird.

§ 16. Man könnte sich eine »ideale Scheelitstruktur« mit kubischer Symmetrie denken, die aufgebaut ist aus zwei ineinandergestellten undeformierten Diamantgittern. Jede Partikel  $A$  oder  $B$  ist von vier tetraedrisch angeordneten  $A$ - und vier in derselben Weise angeordneten  $B$ -Partikeln umgeben, welche zusammen die Ecken eines Hexaeders besetzen. Um eine Partikel  $B$  sind die Sauerstofftetraeder so gelegen, daß die Sauerstoffatome, welche von den Kationen  $A$  angezogen werden, auf der Verbindungslinie dieser Kationen mit dem Zentralatom liegen. Die so erhaltene kubische Elementarzelle ist zweimal so groß wie die kleinste tetragonale Zelle, von der oben Gebrauch gemacht wurde.

Diese »ideale Scheelitstruktur« würde aber nicht einem Zustande minimaler freier Energie entsprechen. Der Abstand zwischen den Zentren von Kation und Anion würde, wegen der Lage der Sauerstoffatome auf der Verbindungslinie, zu groß werden. Wenn die Lage der Sauerstoffatome in irgendeiner Weise abgeändert wird, so daß diese nicht mehr auf dieser Verbindungslinie liegen, so können Kation und Anion sich einander nähern und das ganze Strukturgebilde wird dann stabiler.

1) Niggli, P., Z. Kristallogr. 75 (1930) 288.

Eine Abänderung der Lage der Sauerstoffatome kann nun geschehen:

1) durch eine Drehung des ganzen Sauerstofftetraeders um eine der Achsen, welche man z. B. als  $c$ -Achse bezeichnen kann. Eine derartige Drehung wird noch leichter stattfinden durch die Anziehung, welche die Alkaliatome ausüben, die mit dem Zentralatom in derselben zu der Basis parallelen Ebene liegen.

Die Drehung kann nicht um  $45^\circ$  stattfinden, weil der Abstand zwischen diesen Alkaliatomen und den Sauerstoffatomen dann zu klein

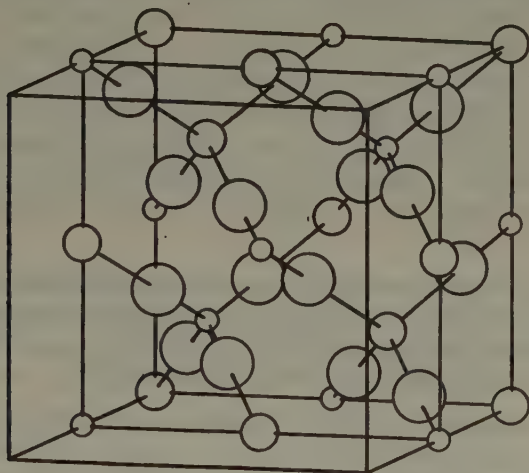


Fig. 4. »Ideale Scheelitstruktur« mit kubischer Symmetrie. Wegen der Übersichtlichkeit sind in der vorderen Hälfte der Elementarzelle die Atome fortgelassen. Mit den größeren Kreisen sind die Sauerstoffatome angedeutet, mit den mittleren die Kationen, mit den kleineren die Zentralatome der komplexen Anionen.

sein würde. Der Drehungswinkel wird in der reellen Scheelitstruktur irgendeinen Wert zwischen  $0$  und  $45^\circ$  haben.

2) Durch eine Deformation des Tetraeders. Wegen der gegenseitigen Abstoßung der Sauerstoffatome ist eine Ausdehnung des Tetraeders in der Richtung der  $c$ -Achse weniger wahrscheinlich, als eine Abplattung in dieser Richtung. Das Tetraeder nähert sich dann mehr oder weniger einem ebenen Viereck.

Tatsächlich wurde beim Kaliumperjodat gefunden, daß das Sauerstofftetraeder etwas abgeplattet und zugleich um einen gewissen Winkel gedreht ist. Der Effekt dieser Abplattung hinsichtlich des Abstandes: Alkali-Zentralatom, wird obendrein noch verstärkt durch die Ausdehnung des Gitters in der Richtung der  $c$ -Achse, welche Ausdehnung sich

in dem Achsenverhältnis kund gibt, welches (bezogen auf die pseudo-kubische, allseitig flächenzentrierte Zelle) nicht 1:1 ist, sondern etwa 1:1,6.

§ 17. Wegen der tetraedrischen Symmetrie der Anionen hat es keinen Sinn, den Abstand  $A-B$  als Summe der Ionenradien zu inter-

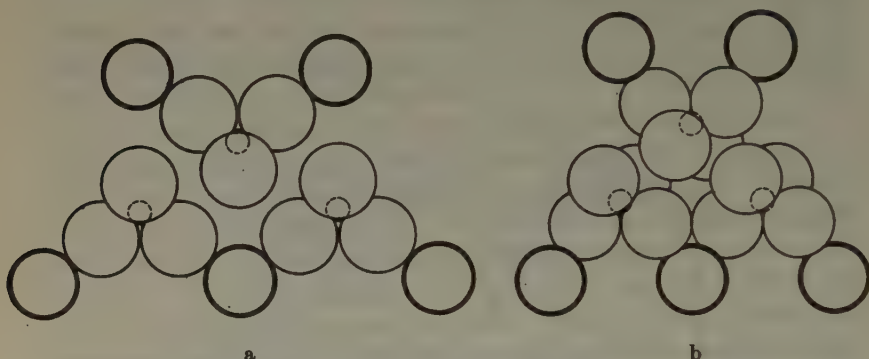


Fig. 5. Lage der Sauerstofftetraeder in der »Idealen Scheelitstruktur« (a) und in der reellen Scheelitstruktur (b), auf (110) (bezogen auf die allseitig flächenzentrierte kubische bzw. pseudo-kubische Zelle) projiziert. Die Kationen sind mit stärker gezogenen Kreisen angedeutet.

pretieren. Trotzdem muß ein Zusammenhang zwischen den Gitterdimensionen und der Größe der Ionen zu finden sein:

	<i>Na</i>	<i>K</i>	<i>NH<sub>4</sub></i>	<i>Rb</i>	<i>Ag</i>	
Abstand <i>A—B</i> {	Perrhenate:	3,871	4,201	4,369	4,387	4,012
	Perjodate:	3,997	4,27	4,379	4,369	4,028
Radius der Kationen						
(nach Goldschmidt):						
	0,98	1,33	1,43	1,49	1,13	
Scheinbarer Radius {	<i>ReO<sub>4</sub></i> -Ion	2,89	2,87	2,94	2,90	2,88
	<i>JO<sub>4</sub></i> -Ion	3,01	2,94	2,95	2,88	2,90

Im allgemeinen beansprucht das Perrhenation weniger Raum als das Perjodation. Nur bei den Rubidiumsalsen ist der Abstand  $A-B$  beim Perrhenat größer als beim Perjodat. Denkt man sich das Anion aus einem siebenfach positiv geladenen Zentralatom und vier doppelt negativ geladenen Sauerstoffionen aufgebaut, so könnte man hieraus folgern, daß das  $Re^{7+}$ -Ion kleiner ist als das  $J^{7+}$ -Ion. Nach den von Pauling<sup>1)</sup> berechneten Ionenradien ist dies nicht der Fall. Der Radius des  $Re^{7+}$ -Ion ist zwar nicht bekannt; man kann ihn aber, wegen der

1) Pauling, L., J. Amer. chem. Soc. 49 (1927) 765.

Lanthanidenkontraktion annähernd gleich dem des Masuriumions setzen; letzteren kann man aus der Reihe:  $Rb^+$ ,  $Sr^{2+}$ , ...  $Mo^{6+}$ , zu ungefähr 0,55 extrapolieren. Dieser Wert ist jedenfalls größer als der des  $J^{7+}$ -Ions ( $= 0,50 \text{ \AA}$ ).

Der scheinbar größere Raumbedarf des Perjodations hängt wahrscheinlich mit der ungleichen Bindungsart der Partikeln innerhalb der beiden Anionen zusammen. Nach Pauling<sup>1)</sup> haben die Übergangselemente, zu welchen auch das Rhenium gehört, eine viel stärkere Neigung zur Bildung homöopolarer Elektronenbindungen. Hieraus erklärt sich die Tatsache, daß die Koordinationszahl dieser Elemente bezüglich des Sauerstoffs immer vier ist, auch wenn man auf Grund der Radienverhältnisse eine höhere Koordinationszahl erwarten würde. Das Jodatom hat Neigung, Bindungen von mehr elektrostatischer Natur zu veranlassen. Dem Radienverhältnis entsprechend, kann das Jod in bezug auf Sauerstoff die Koordinationszahl 6 aufweisen, wie eine solche in Verbindungen wie  $H_5JO_6$ ,  $Ag_5JO_6$ ,  $K_2H_3JO_6$  usw. angenommen werden muß.

Die effektive negative Ladung der Sauerstoffatome wird im Perjodation deshalb größer sein als im Perrhenation. Die gegenseitige Abstoßung der Anionen wird bei den Perjodaten stärker als bei den Perrhenaten sein, was eine Vergrößerung der Gitterdimensionen der Perjodate zufolge hat im Vergleich mit den Perrhenaten. Diese Abstoßung zeigt sich am deutlichsten bei den Natriumsalzen, wo sich die Anionen dicht nähern. Bei den Rubidiumsätzen, wo die gegenseitige Abstoßung der Sauerstoffatome, wegen des größeren Abstandes weniger Einfluß hat, ist der Abstand Kation—Anion bei dem Perrhenat größer als bei dem Perjodat und entspricht dem größeren Radius des Rheniumions.

§ 18. Ein zweiter Unterschied zwischen den beiden Anionen, welche auf der ungleichen Bindungsart der Atome beruht, besteht in der größeren Deformierbarkeit des Perjodations. Bei dem Perrhenation ist die Richtung der Valenzkräfte des Zentralatoms durch die Elektronenkonfiguration bedingt. Der Komplex ist durch die Festlegung der Valenzrichtungen mehr oder weniger starr und wenig deformierbar. Im allgemeinen wird die Abplattung des Sauerstofftetraeders bei den Perjodaten stärker sein als bei den korrespondierenden Perrhenaten. Infolgedessen braucht die Ausdehnung des Kristallgitters in der Richtung der *c*-Achse bei den Perjodaten geringer zu sein als bei den Perrhenaten. Dieser Unterschied wird sich also zeigen im Achsenverhältnis des Kristalls:

1) Pauling, L., J. Amer. chem. Soc. 55 (1933) 1895.



Achsenverhältnis $c/a$	$Na$	$K$	$NH_4$	$Rb$	$Ag$
Perrhenate:	2,185	2,228	2,204	2,269	2,236
Perjodate:	2,24	2,20	2,154	2,203	2,238

In der Tat ist das Achsenverhältnis  $c/a$ , — ausgenommen bei den  $Na$ - und  $Ag$ -Salzen, — bei den Perrhenaten größer als bei den Perjodaten. Die  $Na$ - und  $Ag$ -Salze verhalten sich in dieser Hinsicht anders. Durch die Kleinheit des Kations nähern sich die Anionen so dicht, daß sich die oben erwähnte stärkere Abstoßung der Sauerstoffionen bei den Perjodationen jetzt wieder geltend macht. Diese hat eine der Abplattung entgegengesetzt gerichtete Wirkung, was eine stärkere Ausdehnung des Gitters in der  $c$ -Richtung zur Folge hat.

§ 19. Von E. K. Broch<sup>1)</sup> sind auf Grund seiner Untersuchungen, welche nach dem Scheelittypus kristallisierte Wolframate und Molybdate betreffen, einige Bemerkungen gemacht worden über den Zusammenhang zwischen dem Radius des Kations und dem Achsenverhältnis: das Achsenverhältnis  $c/a$  nimmt nämlich regelmäßig mit wachsender Größe des Kations zu:

Kation	Radius des Kations nach Goldschmidt	Achsenverhältnis $c/a$ der	
		Molybdate	Wolframate
$Cd$	1,03	2,174	—
$Ca$	1,06	2,18	2,16
$Sr$	1,27	2,226	2,202
$Pb$	1,32	2,231	2,206
$Ba$	1,43	2,297	2,269

Auch die nicht-edelgasähnlichen Kationen  $Cd$  und  $Pb$  passen vorzüglich in diese Reihe. Substitution von  $W$  durch  $Mo$  vergrößert das Verhältnis. Weil  $Mo^{+6}$  sicher kleiner ist als  $W^{+6}$ , schließt Broch hieraus, daß das Verhältnis  $c/a$  nicht durch die Absolutwerte der Ionengröße, sondern durch das Radienverhältnis der Ionen bedingt zu sein scheint. Cadmiumwolframat kristallisiert nicht nach dem Scheelittypus. Diese Verbindung müßte ein Achsenverhältnis kleiner als 2,16 zeigen, welcher Wert die untere Stabilitätsgrenze der Scheelitstruktur zu sein scheint. Die Vergrößerung des Achsenverhältnisses bei Substitution von  $W$  durch  $Mo$  ist übrigens im Einklang mit der geringeren Deformierbarkeit des  $MoO_4$ -Tetraeders durch das kleinere Zentralion.

§ 20. Auch in der Reihe der Alkaliperrhenate nimmt das Achsenverhältnis  $c/a$  mit wachsender Größe des Kations regelmäßig zu. Die Perrhenate des Silbers und des Thalliums, wo das Kation keine

1) Broch, E. K., Skr. Akad. Oslo 1924 Nr. 8, S. 37.

edelgasähnliche Elektronenhülle aufweist, passen aber nicht in diese Reihe, sondern zeigen ein Achsenverhältnis, daß, verglichen mit dem der Alkalisalze, größer ist, als man auf Grund der Ionenradien erwarten würde. Hingegen ist dieses Verhältnis beim Ammoniumperrhenat auffällig klein.

Bei den Perjodaten weichen nicht nur das Silber- und das Ammoniumsalz — genau so wie bei den Perrhenaten — in dieser Hinsicht ab, sondern auch die ständige Zunahme des Achsenverhältnisses bei den Alkalisalzen von Natrium- bis Rubidiumperjodat tritt hier nicht länger auf.

Diese letzte Abweichung wird verursacht durch den schon erwähnten Einfluß der gegenseitigen Abstoßung der Sauerstoffionen, welche sich, zumal bei dem Natriumsalze, in einer Ausdehnung des Gitters äußert.

Die Vermutung, daß das Achsenverhältnis beim Scheelittypus durch das Radienverhältnis der Ionen geregelt sei, ist also nur insoweit richtig, als auch andere Faktoren einen wesentlichen Einfluß auf dem Verhältnis  $c/a$  haben.

§ 21. Während die Abhängigkeit des Achsenverhältnisses von dem komplexen Anion mit dessen Deformierbarkeit in Zusammenhang gebracht werden konnte, ist die Abhängigkeit des Achsenverhältnisses von der Größe des Kations bei den Wolframat, Molybdaten und Perrhenaten wahrscheinlich nicht durch die Deformation des Sauerstofftetraeders bedingt; die Deformierbarkeit des Anions ist gerade bei diesen Verbindungen gering. Es ist also unwahrscheinlich, daß die Deformation durch die Substitution des Kations bedeutend geändert wird. Vielmehr könnte man eine Erklärung versuchen in einem durch den größeren Raumbedarf des Kations bedingten kleineren Betrag der Drehung des Tetraeders aus seiner Ideallage.

Geht man von der Voraussetzung aus, daß der Drehungswinkel so groß ist, daß die Sauerstoffatome die Kationen berühren, welche, bezogen auf das Zentralatom, in der Richtung [110] gelegen sind, und daß die Dimensionen des Sauerstofftetraeders dieselben sind, wie sie beim Kaliumperjodat gefunden wurden, so kann man auf Grund der Ionenradien nach Goldschmidt diesen Drehungswinkel aus den Gitterdimensionen berechnen. Dabei ist der Abstand Kation—Sauerstoff größer zu nehmen als die Summe dieser Ionenradien, weil diese letzteren nur gelten für den Fall, daß die Koordinationszahl = 6 ist (Natriumchloridstruktur). Ist diese Zahl = 8, so ist der Abstand ungefähr 3% größer. Außerdem ist die effektive Ladung des Sauerstoffatoms herabgesetzt durch den Einfluß des stark polarisierenden Zentralatoms; dadurch wird die Anziehung geringer, der

Abstand also größer. Wie groß der Einfluß dieser „Kontrapolarisation« ist, bleibt schwer abzuschätzen. Beim Kaliumperjodat ist der Abstand Kalium—Sauerstoff 2,77–2,80 Å statt  $1,32 + 1,33 = 2,65$  Å, also um rund 5% größer als die Summe der Radien.

Der Effekt der Kontrapolarisation wird bei den Wolframaten, Molybdaten und Perrhenaten stärker sein als bei den Perjodaten. Macht man die Annahme, daß der Abstand Kation—Sauerstoff bei den Perrhenaten um 6% größer ist als die Summe der Radien, so berechnet man den Drehungswinkel der Sauerstofftetraeder bei den Alkalisalzen: bei  $\text{NaReO}_4$  zu  $39^\circ$ , beim  $\text{KReO}_4$  zu  $30\frac{1}{2}^\circ$ , und beim  $\text{RbReO}_4$  zu  $30^\circ$ . Diesen Zahlen kann nur ein sehr geringer Wert beigelegt werden, weil schon bei einer geringfügigen Änderung der vorausgesetzten Ionenabstände die berechneten Winkel andere Werte zeigen würden. Trotzdem sieht man aus diesen Berechnungen, daß es wahrscheinlich ist, daß der Winkel mit steigendem Kationenradius abnimmt. Der Unterschied ist aber zu gering, um die Ausdehnung des Gitters erklären zu können. Vielleicht ist die Erklärung einfach in dem geringeren Widerstand des Gitters gegen eine Ausdehnung gelegen, infolge der durch die größeren Abstände schwächeren interatomaren Kräfte.

§ 22. So wie Broch einen unteren Wert des Achsenverhältnisses als Stabilitätsgrenze der Scheelitstruktur annimmt, scheint auch eine obere Grenze desselben zu bestehen, deren Wert zu 2,31 anzunehmen ist. Oberhalb dieser Grenze ist die Scheelitstruktur nicht mehr existenzfähig: es entsteht die »Pseudo-Scheelitstruktur«. Die tetragonale Modifikation des Thalloperrhenats hat ein Achsenverhältnis, das sehr nahe dieser Grenze gelegen ist. Bei Zimmertemperatur ist hier die Scheelitstruktur nicht stabil. Die Cäsiumverbindung würde in der Scheelitstruktur ein Achsenverhältnis zeigen, das weit oberhalb der erwähnten Grenze gelegen wäre. Dementsprechend kristallisiert  $\text{CsReO}_4$  in der Pseudo-Scheelitstruktur. Bei den Osmiamaten hat das *K*-Salz schon ein Achsenverhältnis  $a:c = 1:2,31$ .  $\text{RbOsNO}_3$  gehört demgemäß nicht mehr zum Scheelittypus. Gleichwohl kristallisiert auch das Ammoniumsalz nicht nach dem Scheelittypus, obgleich die Ammoniumsalze bei den Perjodaten, wie bei den Perrhenaten, ein kleineres Achsenverhältnis aufweisen als die entsprechenden Kaliumsalze. Bei den Perjodaten scheinen die Werte der oberen Grenze, wie jene der unteren Grenze, niedriger zu liegen. Diese Grenzwerte des Achsenverhältnisses sind offenbar von der Natur der im Gitter vorhandenen komplexen Anionen abhängig.

Die stärkere Ausdehnung des Gitters in der Richtung der *c*-Achse bei den Osmiaten im Vergleich mit den Perrhenaten weist auf eine nur

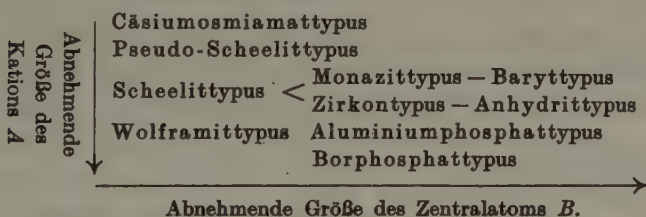
geringe Deformation des  $(3O + N)$ -Tetraeders hin. Dies ist einerseits aus der geringen Deformierbarkeit des Tetraeders erklärlich:  $O_s$  gehört zu den Übergangselementen, und durch die achtfache Ladung des Zentralatoms ist die Bindung noch fester wie bei den Perrhenaten. Andererseits ist auch die der Deformation entgegenwirkende, gegenseitige elektrostatische Abstoßung der Sauerstoff- (bzw. Stickstoff-) Atome wegen der dreifachen Ladung letzterer Atome stärker. Aus dieser gegenseitigen Abstoßung kann auch der verhältnismäßig große Wert des Abstandes zwischen  $K$  und  $O_s$  erklärt werden:

$KOsNO_3$ : Abstand  $K-O_s$ : 4,32 Å;

$KJO_4$ : „  $K-J$ : 4,27 Å;

$KReO_4$ : „  $K-Re$ : 4,20 Å.

§ 23. Die von V. M. Goldschmidt<sup>1)</sup> gegebene Übersicht der Verbindungen  $A(BX_4)$  kann mit den seitdem bekannt gewordenen Tatsachen vervollständigt werden. Man kommt so zu dem folgenden Schema:



Außer dem Cäsiumosmiamattypus und dem Pseudo-Scheelittypus sind noch der Aluminiumphosphattypus und der Borphosphattypus hinzugefügt. Letztere Strukturtypen sind sehr nahe verwandt mit zwei Modifikationen des Siliciumdioxids; mit dem Tiefquarz<sup>2)</sup> bzw. mit dem  $\beta$ -Cristobalit<sup>3)</sup>.

Wird in einer Verbindung mit der Scheelitstruktur das Kation durch ein kleineres substituiert, so kann eine Verbindung entstehen, die nach dem Wolframittypus kristallisiert. Dieser Übergang hängt nach der Annahme Brochs<sup>4)</sup>, wie oben erwähnt wurde, mit einem unteren Grenzwert des Achsenverhältnisses zusammen.

Wird hingegen das Zentralatom durch ein kleines ersetzt, so kann der Zirkontypus entstehen, oder, je nach der Größe des Kations, der Monazittypus:

1) Goldschmidt, V. M., Fortschr. d. Mineral. 15 (1934) 73.

2) Machatschki, F., Z. Kristallogr. 90 (1935) 314. Huttenlocher, H. F., Z. Kristallogr. 90 (1935) 508.

3) Schulze, G. E. R., Z. physik. Chem. B 24 (1933) 245.

4) Siehe Fußnote 1 S. 316.



Scheelittypus:  $\text{CaMoO}_4$ Zirkontypus:  $\text{CaCrO}_4$ Scheelittypus:  $\text{SrMoO}_4$ Monazittypus:  $\text{SrCrO}_4$ 

Der Zirkontypus ist dem des Scheelits in vielen Beziehungen sehr ähnlich. Es ist also naheliegend, im Zusammenhang damit die Zirkonstruktur etwas eingehender zu besprechen.

§ 24. Dem Zirkontypus liegt auch ein Doppeldiamantgitter zugrunde; man kann auch diese Struktur aus der oben beschriebenen »idealen Scheelitstruktur« herleiten. Infolge des kleinen Zentralatoms ist das Anion viel weniger deformierbar. Tatsächlich sind die Sauerstofftetraeder nicht merklich deformiert<sup>1)</sup>. In der Scheelitstruktur, wo die Sauerstofftetraeder in der Richtung der  $c$ -Achse gestaucht sind, wurde eine stärkere Annäherung der Kationen an das Zentralatom erreicht durch eine der Deformation der Sauerstofftetraeder entgegengesetzte Deformation der Kationentetraeder, also durch eine Ausdehnung in der Richtung der  $c$ -Achse, die eine Ausdehnung des ganzen Gitters bedeutet.

Wenn das Sauerstofftetraeder nicht deformiert ist, so kann diese Annäherung besser erreicht werden durch eine Stauchung des Gitters in der Richtung der  $c$ -Achse. Das Achsenverhältnis der pseudo-kubischen Zelle ist dann auch  $a\sqrt{2}:c = 1:0,637$ . Die  $c$ -Achse ist so stark verkürzt, daß der Abstand zwischen dem Zentralatom und dem in der Richtung

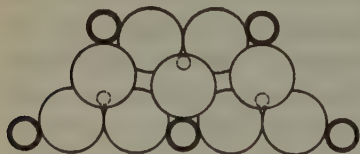


Fig. 6. Lage der Sauerstofftetraeder in der Zirkonstruktur, zum Vergleich mit der »idealen Scheelitstruktur« (Fig. 5a).

der  $c$ -Achse gelegenen nächsten Kation kleiner geworden ist, als der Abstand zwischen dem Zentralatom und den tetraedrisch angeordneten Kationen. Die Lage der Sauerstofftetraeder entspricht derjenigen in der Idealstruktur. Eine Drehung aus der Ideallage um die  $c$ -Achse hat nicht stattgefunden. Solch eine Drehung würde denn auch auf den kürzesten

Abstand: Kation-Anion (in der Richtung der  $c$ -Achse) keinen Einfluß gehabt haben. Außerdem werden die Tetraeder, wie aus Fig. 6 ersichtlich ist, durch die benachbarten Tetraeder in ihrer Lage fixiert.

Auch in der Zirkonstruktur wird jedes Kation von acht ungefähr gleich weit entfernten O-Atomen umgeben. Wenn das Kation zu klein ist, um hinsichtlich des Sauerstoffs eine Koordinationszahl acht auf-

1) Wyckoff, R. W. G., und Hendricks, S. B., Z. Kristallogr. **66** (1927), 73.

zuweisen, so ist die Zirkonstruktur nicht mehr stabil. Während  $YPO_4$  die Zirkonstruktur aufweist, hat  $BPO_4$  eine Struktur, in der die  $B$ -Atome von vier  $O$ -Atomen umgeben sind.

§ 25. Die Betrachtungen der letzten Paragraphen zusammenfassend, kann man sagen, daß die Verhältnisse bei der Scheelitstruktur in erster Linie durch die Größe des Kations und die Deformierbarkeit des komplexen Anions bedingt sind. Weiter wurde auch noch die gegenseitige elektrostatische Abstoßung zwischen den zu benachbarten Anionen gehörigen Liganden berücksichtigt. Die Anwesenheit eines größeren Kations äußert sich im allgemeinen in einer stärkeren Ausdehnung des Gitters in der Richtung der  $c$ -Achse, d. h. in einen größeren Wert des Achsenverhältnisses  $c/a$ . Eine starke Deformation des Anions äußert sich in einem kleineren Wert dieses Verhältnisses  $c/a$ . Die Deformation ist natürlich in erster Linie durch die Deformierbarkeit bedingt. Wenn aber die effektive Ladung der Liganden groß ist, stoßen zwei benachbarte Anionen sich gegenseitig stärker ab. Dies zeigt sich, außer in der Größe der Elementarzelle, in einer geringeren Abplattung des Tetraeders, und infolgedessen in einem größeren Wert des Achsenverhältnisses. Dieser Effekt ist namentlich bei kleinen Kationen, wo der Abstand zwischen den Anionen gering ist, deutlich bemerkbar.

Es wäre interessant, die Deformation der Sauerstofftetraeder bei den nach der Scheelitstruktur kristallisierenden Salzen durch eine genaue, einwandfreie röntgenographische Bestimmung der Lage der Sauerstoffatome zu kontrollieren, um so diese zum Teil noch hypothetischen Betrachtungen weiter auf ihre Richtigkeit zu prüfen.

### Zusammenfassung.

In Zusammenhang mit der im hiesigen Laboratorium ausgeführten Untersuchung der Alkaliosmiamate wurde die Kristallstruktur einer Reihe Perrhenate und Perjodate bestimmt.

Es wurde gefunden, daß die Scheelitstruktur, welche vorher schon bei den Salzen  $KReO_4$ ,  $AgReO_4$ ,  $NaJO_4$ ,  $KJO_4$  und  $AgJO_4$  festgestellt wurde, auch beim  $NaReO_4$  und bei den  $NH_4$ - und  $Rb$ -Salzen vorliegt. Die  $Cs$ -Salze hingegen zeigen einen anderen Strukturtypus, der aber mit dem Scheelittypus sehr nahe verwandt ist; durch eine geringe Deformation, welche eine Erniedrigung der tetragonalen zu einer pseudo-tetragonalen, rhombischen Symmetrie zufolge hat, kann der letztere Typus, welcher als Pseudo-Scheelittypus bezeichnet wurde, aus dem Scheelittypus hergeleitet werden.

$TlReO_4$  hat oberhalb seiner Umwandlungstemperatur ( $123^\circ$ ) die

Scheelitstruktur, unterhalb dieser Temperatur die Pseudo-Scheelitstruktur.

Die Gitterdimensionen dieser Verbindungen wurden mit möglichst großer Genauigkeit bestimmt:

Tetragonale Salze	$a_0(\text{\AA})$	$c_0(\text{\AA})$
$\text{NaReO}_4$	$5,362 \pm 0,004$	$11,718 \pm 0,002$
$\text{NH}_4\text{ReO}_4$	$5,871 \pm 0,003$	$12,942 \pm 0,007$
$\text{RbReO}_4$	$5,803 \pm 0,003$	$13,167 \pm 0,007$
$\text{TlReO}_4$	$5,761 \pm 0,005$	$13,33 \pm 0,01$
$\text{NH}_4\text{JO}_4$	$5,983 \pm 0,003$	$12,790 \pm 0,007$
$\text{RbJO}_4$	$5,874 \pm 0,003$	$12,938 \pm 0,007$

Rhombische Salze	$a_0(\text{\AA})$	$b_0(\text{\AA})$	$c_0(\text{\AA})$
$\text{CsReO}_4$	$5,737 \pm 0,003$	$5,968 \pm 0,003$	$14,241 \pm 0,007$
$\text{TlReO}_4$	$5,623 \pm 0,003$	$5,791 \pm 0,003$	$13,295 \pm 0,007$
$\text{CsJO}_4$	$5,838 \pm 0,003$	$6,014 \pm 0,003$	$14,364 \pm 0,007$

Die Raumgruppe der rhombischen Salze ist  $D_{2h}^{16}$ - $Pnma$ .

Die folgenden Punktlagen wurden den  $\text{Cs}$ - (bzw.  $\text{Tl}$ -) Atomen und den  $\text{Re}$ - (bzw.  $\text{J}$ -) Atomen zugeschrieben:

4 $\text{Cs}$ ( $\text{Tl}$ ):	$x, \frac{1}{2}, \frac{1}{2};$	$\bar{x}, \frac{1}{2}, \frac{1}{2};$	$x + \frac{1}{2}, \frac{1}{2}, \frac{1}{2};$	$\frac{1}{2} - x, \frac{1}{2}, \frac{1}{2}$
4 $\text{Re}$ ( $\text{J}$ ):	$\bar{x}, \frac{1}{2}, \frac{1}{2};$	$x, \frac{1}{2}, \frac{1}{2};$	$\frac{1}{2} - x, \frac{1}{2}, \frac{1}{2};$	$x + \frac{1}{2}, \frac{1}{2}, \frac{1}{2}$

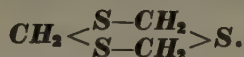
Der Wert der Parameter  $x$  ist beim  $\text{CsReO}_4$ : 0,042; beim  $\text{TlReO}_4$ : 0,00; beim  $\text{CsJO}_4$ : 0,030.

Es wurde versucht, die Gitterdimensionen aus den Eigenschaften der im Kristall vorhandenen Ionen verständlich zu machen und im Zusammenhang damit die Stabilitätsgrenzen der Scheelitstruktur bei den untersuchten Salzen und bei den Osmiamaten festzustellen.

Zum Schluß möchte ich Herrn Prof. Dr. F. M. Jaeger meinen Dank aussprechen für das der vorliegenden Untersuchung entgegengebrachte Interesse und für die Überlassung der experimentellen Hilfsmittel des Laboratoriums für anorganische und physikalische Chemie der Reichsuniversität in Groningen.

Eingegangen den 14. Juni 1937.

# Die Kristallstruktur des Trithioformaldehyds



Von N. F. Moerman (Eindhoven, z. Z. Amsterdam) und E. H. Wiebenga (Amsterdam).

## Zusammenfassung.

Es wurde die Kristallstruktur des Trithioformaldehyds (Schmelzpunkt  $215^\circ$ ) bestimmt. Dabei stellte sich heraus, daß dieser Stoff im rhombischen System (Raumgruppe  $C_{2v}^7$  ( $Pmn$ )) kristallisiert. Die Anzahl der Moleküle in der Elementarzelle beträgt 2. Die neun Parameter konnten ziemlich genau bestimmt werden. Die ringförmigen Moleküle befinden sich im sogenannten »Sesselszustand«. Der Abstand  $C-S$  im Molekül beträgt  $1,81 \pm 0,06$  in bester Übereinstimmung mit dem von Pauling berechneten Wert (1,84).

Alle Valenzwinkel (also auch die der Schwefelatome) sind innerhalb der Fehlergrenzen gleich  $109^\circ 28'$  (Valenzwinkel des Kohlenstoffes).

Die Abstände  $S-S$  und  $\text{CH}_2-S$  und  $\text{CH}_2-\text{CH}_2$  von zwei benachbarten Molekülen sind alle etwa 3,6 Å. Es ist auffallend, daß der Radius der Schwefelatome intermolekular (4,8 Å) gerade gleich dem Radius der  $S^{2-}$ -Ionen ist (4,8 Å).

In Zusammenhang mit der Untersuchung des Trioxymethylens<sup>1)</sup> erschien es uns erwünscht, auch die Kristallstruktur des Trithiomethylens zu bestimmen. Das Trithiomethylen wurde durch Einleiten von Schwefelwasserstoff in eine mit Salzsäure versetzte Formaldehydlösung hergestellt. Durch Kristallisation aus Benzol wurden schöne weiße Prismen erhalten (Fig. 1) (Schmelzpunkt  $215^\circ$ ). Kristallographische Daten waren in der Literatur nicht vorhanden. Wir stellten darum Drehdiagramme um verschiedene Zonenachsen her. (Diese waren, wie sich später ergab: [001], [100], [010], [011], [111].) Dabei zeigte sich, daß die Identitätsabstände in drei senkrecht aufeinander stehenden Richtungen die kleinsten waren, woraus folgt, daß die Symmetrie rhombisch, oder jedenfalls sehr angenähert rhombisch, sein muß. Dies wurde durch eine Laueaufnahme, wobei der Kristall senkrecht zu (100) durchstrahlt wurde, bestätigt. Diese Aufnahme zeigt nämlich zwei Spiegelebenen (Fig. 2).

Die hieraus sich ergebende Bezeichnung der Flächen ist in Fig. 1 angegeben. Alle untersuchten Kriställchen zeigten nur diese Formen. Die Spaltung nach (110) ist ziemlich vollkommen.

Mit den, aus dem Schichtlinienabstand, angenähert bestimmten Achsen konnten alle Aufnahmen indiziert werden. Die aus den Indizierungskonstanten berechneten Achsenlängen sind:

$$a = 7,63 \pm 0,03 \text{ Å} \quad b = 7,00 \pm 0,03 \text{ Å} \quad c = 5,25 \pm 0,03 \text{ Å}.$$

1) N. F. Moermann, Rec. Trav. Chim. Pays-Bas 56 (1937) 461.



Die Dichte wurde durch Schweberversuche in  $CCl_4$ — $CHCl_3$ -Gemischen zu 1,59 bestimmt. Hieraus berechnet sich für die Anzahl der Moleküle in der Elementarzelle

$$\frac{6,06 \cdot 10^{23} \cdot 7,63 \cdot 7,00 \cdot 5,25 \cdot 10^{-24} \cdot 1,59}{138} = 1,97 \sim 2.$$

Das Achsenverhältnis ist: 0,750 : 1 : 1,096, während sich aus der goniometrischen Vermessung eines gut ausgebildeten Kristalls 0,752 : 1 : 1,093 ergibt.

Zur Bestimmung der Raumgruppe bemerken wir, daß, da wir 6 S Atomen und 6  $CH_2$ -Gruppen in der Zelle unterbringen müssen, alle rhombische Raumgruppen ohne zweizählige Punktlage hinfällig werden.

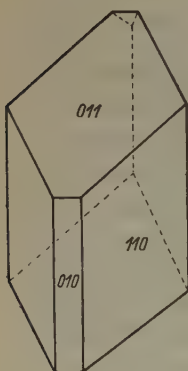


Fig. 1. Kristall des Trithioformaldehyds.



Fig. 2. Laueaufnahme. Kristall senkrecht (100) durchstrahlt.

Weiter sehen wir, daß auf den Aufnahmen um die  $b$ -Achse auf dem Äquator Reflexe  $h0l$  nur dann auftreten, wenn  $h + l = 2n$ . Die Reflexe  $0kl$  und  $hk0$  dagegen zeigen keine systematischen Auslöschungen. Die Raumgruppen sind also  $C_{2v}^7 (Pmn)$  und  $D_{2h}^{13} (Pmnn)$ .

Die letzte Raumgruppe konnte dadurch ausgeschlossen werden, daß bei den in ihr möglichen Anordnungen entweder 020 oder 200 maximal stark werden müßte. Diese Reflexionen konnten aber nur mit verschwindender Intensität beobachtet werden. Es bleibt somit nur die Raumgruppe  $C_{2v}^7$  übrig<sup>1)</sup>. In dieser Raumgruppe sind sowohl zwei- als

1) Herr Dr. P. Terpstra (Groningen) war so freundlich, die Kristalle auf Piezoelektrizität zu untersuchen. Obwohl die Raumgruppe  $C_{2v}^7$  eine polare Achse enthält, konnte er keine Piezoelektrizität nachweisen, wahrscheinlich weil der Effekt zu klein ist.

vierzählige Punktlagen vorhanden. Wir können somit die 6 Schwefelatome bzw. die 6  $\text{CH}_2$ -Gruppen entweder auf drei zweizählige oder auf eine zweizählige + eine vierzählige Lage unterbringen. Wenn alle Teilchen sich auf zweizähligen Punktlagen befänden, würden sie alle in der Spiegelebene  $AB$  liegen (Fig. 3).

Dies würde zufolge haben daß die Reflexionen  $h00$  mit  $h = 2n$  maximal stark sein sollten. Das ist jedoch nicht der Fall, so daß wir diese Anordnung ausschließen. Die sechs Schwefelatome und die sechs  $\text{CH}_2$ -Gruppen können sich also nur noch in einer zwei- + vierzähligen Punktlage befinden.

Wie Fig. 3 zeigt, ist es in dieser Weise möglich, die ringförmige Gestalt des Moleküls zwanglos zu erhalten.

Um die Abmessungen des Moleküls festzulegen, sind neun Parameter zu bestimmen. In der  $X$ -Richtung deren 2, in der  $Y$ -Richtung 4, und in

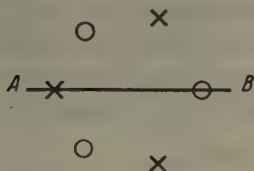


Fig. 3. 1  $\text{CH}_2$  und 1 S auf zweizähliger Punktlage 2  $\text{CH}_2$  und 2 S auf vierzähliger Punktlage

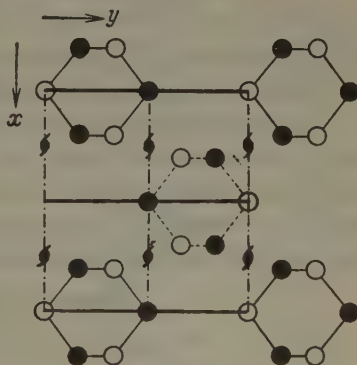


Fig. 4. Projektion senkrecht auf der  $X - Y$ -Fläche.

der  $Z$ -Richtung 3 (da in der letzten Richtung die Parameter bis auf eine additive Konstante bestimmt werden müssen, sind hier nur 3 Parameter für die 4 Punktlagen zu bestimmen).

Die Intensitäten der Pinakoidreflexe  $h00$  ließen sich in der Annahme von zwei gleichen  $X$ -Parametern gut wiedergeben. Der Wert dieser Parameter muß dabei in der Nähe von  $70^\circ$  liegen. Die Parameter  $Y$  müssen den aus den charakteristischen Verlauf der  $0k0$ -Reflexe sich ergebenden Bedingungen genügen. Dieser Verlauf ist nämlich (abgesehen von dem kontinuierlichen Abfall) folgender:

010 fehlt	040 fehlt	060 stark
020 fehlt	050 fehlt	070 fehlt
030 mäßig		

Die Anordnung der Fig. 4, wo das erste Teilchen sich in  $y = 0$  befindet und alle Abstände der aufeinanderfolgenden Teilchen in der  $Y$ -Rich-

tung  $60^\circ$  betragen, erklärt diesen Verlauf exakt, wovon man sich leicht überzeugen kann.

Was die Z-Parameter anbelangt, bemerken wir, daß, da 002 sehr schwach, 004 dagegen stark ist, die Z-Achse nahezu in 4 gleiche Teile geteilt ist. Wir haben dementsprechend  $1S + 2CH_2$  und  $2S + 1CH_2$  in zwei nahezu senkrecht auf der Z-Achse liegende Ebenen angenommen, wobei der Abstand dieser Ebenen  $90^\circ$  betragen muß.

Als endgültige Parameterwerte wurden gewählt:

$$1S \quad X = 0 \quad Y = 0 \quad Z = -40^\circ$$

$$2CH_2 \quad X = \pm 70^\circ \quad Y = 60^\circ \quad Z = -45^\circ$$

$$2S \quad X = \pm 70^\circ \quad Y = 120^\circ \quad Z = +45^\circ$$

$$1CH_2 \quad X = 0 \quad Y = 180^\circ \quad Z = +40^\circ$$

Mit diesen Werten wurden nun sämtliche Reflexe berechnet, wobei eine sehr gute Übereinstimmung mit den beobachteten Intensitäten erhalten wird.

Es zeigte sich hierbei wiederum, wie notwendig es ist, bei einigermaßen absorbierenden Stoffen, wie dem vorliegenden, die Kriställchen zu Zylindern oder Halbkugeln zu schleifen, um eine unregelmäßige Absorption zu vermeiden. Die angegebenen geschätzten Intensitäten beziehen sich alle auf Aufnahmen solch abgeschliffener Präparaten.

Aufnahme um [040]. Äquator.

$hkl$	$10^3 \sin^2 \theta/2$	$10^3 \sin^2 \theta/2$ ber.	Int.	Int. ber. <sup>1)</sup>
101	32	32	st.	40
200	41	40	m.	5
002	88	88	sschw.	1,0
301	115	113	m. <sup>+</sup>	8
202	130	128	st.	11
400	163	162	m.	6
103	211	206	m.	6
402	—	250	—	0,3
501	275	275	st.	13
303	288	287	schw.	1,3
004	349	349	st.	10
600	366	364	m.	4,5
204	386	389	sschw.	0,6
503	451	449	m. <sup>+</sup>	7 <sub>+</sub>
602		452		0
404		511		2 <sub>+</sub>
701	515	517	mschw.	2
105		555		2

1) Berechnet nach der Formel  $\nu S^2 \times \frac{1 + \cos^2 \theta}{\cos \theta/2 \sin^2 \theta/2}$  unter Berücksichtigung des Abfalls des Atomfaktors.

## Aufnahme um [010].

## 1. Schichtlinie.

$hkl$	$10^3 \sin^2 \theta/2$	$10^3 \sin^2 \theta/2$ ber.	Int.	Int. ber.
110	25	22	mst.	8
011	36	34	st.	30
111	45	44	st.	27
210	55	52	m.	6
211	78	74	mst.	18
012	100	100	st. <sup>+</sup>	30
310	105	103	mst.	11
112	114	110	sschw.	0,8
311	122	125	mschw.	4,5
212	—	140	—	0,5
410	—	174	—	0,3
312 } 411 }	195 —	191 196	mschw.	3,3 <sub>+</sub> 0,1 }
013	212	208	m.	4,8
113	222	218	mschw.	4,0
213	251	248	mschw.	3,8
412 } 510 }	268 —	262 265	m. <sup>+</sup>	3 <sub>+</sub> 6 }
511	290	287	m. <sup>-</sup>	5
313	300	299	sschw.	2

## Aufnahme um [010].

## 2. Schichtlinie.

$hkl$	$10^3 \sin^2 \theta/2$	$10^3 \sin^2 \theta/2$ ber.	Int.	Int. ber.
120	57	59	asschw.	0,2
021	71	71	st.	17
121	83	81	m.	5
220	91	89	sst.	27
221	113	111	m. <sup>+</sup>	11
022	138	137	m.	5
320	141	140	schw.	2
122	149	147	mschw.	3
321	164	162	mst.	13
222	—	177	—	0,2



## Aufnahme um [001].

## Äquator.

$hkl$	$10^3 \sin^2 \theta/2$	$10^3 \sin^2 \theta/2$ ber.	Int.	Int. ber.
010	—	12	—	0
110	23	22	st.	17
200	40	41	m. —	5
020	—	49	—	0
210	55	53	mst.	11
120	—	59	—	0,2
220	91	90	ast.	54
310	108	104	st.	22
030	114	110	m. +	8
130	—	120	—	0
320	144	141	mschw.	4
230	151	151	sschw.	0,5
400	165	163	m +	6
410	177	175	sschw.	0,7
040	—	195	—	0
140	202	205	sschw.	0,6
420	214	212	schw. +	3
240	237	236	m. +	11
510	271	267	mst.	12+
430		273		1,7
340	289	288	schw.	2
520	306	304	schw.	2,6+
050				0

## Aufnahme um [001].

## 1. Schichtlinie.

$hkl$	$10^3 \sin^2 \theta/2$	$10^3 \sin^2 \theta/2$ ber.	Int.	Int. ber.
101	34	32	sst.	20+
011				30
111	41	44	st.	27
021	70	71	st.	17
211	75	75	st.	18
121	81	81	m.	5
221	114	112	st.	11+
301		114		8
311	125	126	m. —	4,5
031	—	132	—	0
131	144	142	schw.	3
321	166	163	st. —	13
231	—	173	—	0
411	200	199	sschw.	0,2
041	218	217	mschw.	4,2

Aufnahme um [001].

## 1. Schichtlinie.

$hkl$	$10^3 \sin^2 \theta/2$	$10^3 \sin^2 \theta/2$ ber.	Int.	Int. ber.
331	227	224	st.	12 <sub>+</sub>
141		227		3
421		234		0,2
241	257	258	m.	5
501	275	277	m.	6,5
511	290	289	m.	5
431		295		

## Diskussion.

Fig. 5 gibt die Anordnung der Atome auf die Fläche  $X-Y$  projiziert, während Fig. 6 eine Projektion auf die  $Z-Y$ -Fläche darstellt. Zuerst bemerken wir, daß die Spaltung nach 110 ohne weiteres aus Fig. 4 zu erklären ist, da diese Flächen am dichtesten mit Molekülen besetzt sind. Betrachten wir nun die Form der Moleküle: Bei Trioxymethylen befindet sich das Ringmolekül im sogenannten »Sesselform«, während der Valenzwinkel aller Ringatome innerhalb der Fehlergrenze gleich den Valenz-

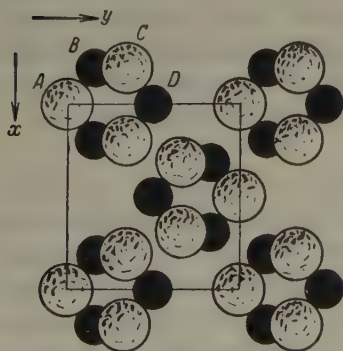


Fig. 5. Projektion senkrecht auf der  $XY$ -Fläche.

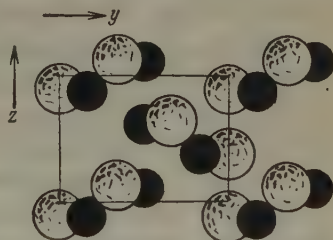


Fig. 6. Projektion senkrecht auf der  $ZY$ -Fläche.



Fig. 7.

winkel des Kohlenstoffes ist. Dieser Ring ist dem Sesselform des Cyclohexans ähnlich. Bekanntlich nimmt man für das Cyclohexan noch eine zweite Molekülform an, die sog. Wannenform. Der Sesselform besitzt eine trigonale Achse und eine Spiegelebene. Die Wannenform besitzt nur eine Spiegelebene (Fig. 7). Man drückt dies oft so aus, daß die Mole-

külsymmetrie des Sesselszustandes als trigonal bezeichnet wird, jene der Wannenform dagegen als rhombisch. Da das Trioxymethylen in der Tat trigonal kristallisiert, würde man geneigt sein, zu erwarten, daß das Trithiomethylen (das rhombisch kristallisiert) sich in der Wannenform befände. Das ist aber bestimmt nicht der Fall, denn auch in diesem rhombischen Gitter liegen die Moleküle im Sesselszustand vor, wie aus Fig. 6 deutlich hervorgeht. Auch in verdünnten Lösungen in Benzol befindet sich das Trithiomethylen, wie aus Dipolmessungen hervorgeht, im Sesselszustand<sup>1)</sup>.

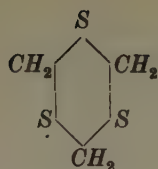
Die Frage, warum nun dieser Stoff rhombisch kristallisiert, das Trioxymethylen dagegen trigonal, ist nicht ohne weiteres zu beantworten, doch wollen wir auf den großen Unterschied in den physikalischen Eigenschaften der beiden Gitter hinweisen. Das Trioxymethylen bildet sehr biegsame Kristalle, die sehr flüchtig sind; an der Luft sind sie bei Zimmertemperatur in wenigen Minuten verdampft. Der Schmelzpunkt liegt bei 60°. Die Trithiomethylenkristalle dagegen sind hart mit deutlicher Spaltung und haben bei Zimmertemperatur keine merkliche Dampfspannung. Der Schmelzpunkt liegt sehr hoch (215°).

Der aus röntgenographischen Daten bisher noch nicht bestimmte intramolekulare C—S-Abstand berechnet sich zu 1,75 Å aus BC und zu 1,87 Å aus AB (Fig. 4). Im Mittel also ergibt sich 1,81 Å, während Pauling diesen Abstand zu 1,81 Å berechnete. Der Valenzwinkel ist bei B und C 111°, bei A und D 106°. Auch der Valenzwinkel des Schwefels ist hier also innerhalb der Fehlergrenze gleich dem bekannten Valenzwinkel des Kohlenstoffs (109° 28'). Dieser Schluß wurde durch die Messung des Dipolmoments bestätigt<sup>1)</sup>.

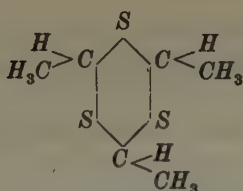
Die intermolekularen Abstände CH<sub>2</sub>—S, CH<sub>2</sub>—H<sub>2</sub>C, S—S sind alle sehr nahe 3,6 Å. Dies ergibt für den S-Radius intermolekular den Wert 1,8 Å, also den gleichen Wert wie für S<sup>2-</sup>. Für CH<sub>2</sub> bleibt dann auch ein Radius von 1,8 Å übrig. In Trioxymethylen betrug der intermolekulare Abstand CH<sub>2</sub>—O 3,04 Å, was für den intermolekularen Radius des O 1,24 Å gibt, während der O<sup>2-</sup>-Radius 1,32 Å beträgt.

Während nun in Trioxymethylen die intermolekularen Kräfte nur zwischen CH<sub>2</sub> und O beträchtlich wirksam sind, berühren im Trithiomethylen nicht nur die CH<sub>2</sub>-Gruppen, sondern auch die Schwefelatome einander. Hieraus läßt sich vielleicht der hohe Schmelzpunkt und die geringe Flüchtigkeit erklären. Dies wird noch wahrscheinlicher, wenn man die Eigenschaften der folgenden Stoffe betrachtet:

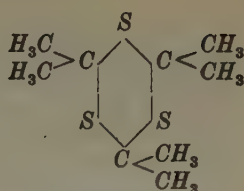
1) Unveröffentlichtes Ergebnis.



Trithiomethylen  
Schmelzpunkt 215°



Trithioparaldehyd  
Schmelzpunkt 125°



Trithioacetone  
Schmelzpunkt 25°

Die Einführung der Methylgruppen bewirkt eine regelmäßige Erniedrigung des Schmelzpunktes, weil die gegenseitige Wirkung der *S*-Atome stark geschwächt wird.

Zum Schluß möchten wir Herrn Dr. J. M. Bijvoet herzlichst danken für sein freundliches Interesse an dieser Arbeit.

Dem Amanuensis Herrn A. Kreuger sind wir für seine vorzügliche Hilfe zu Dank verpflichtet.

Amsterdam, Universität, April 1937.

Eingegangen 3. Juni 1937.



## Kürzere Originalmitteilungen und Notizen.

### Eine neue Trachtvariante des Titanits.

Von Heinz Meixner, Graz.

**Zusammenfassung:** Hier werden von zwei neuen steirischen Fundorten eingewachsene Titanitkristalle beschrieben, die einer neuen Briefumschlagform angehören, wobei an Stelle von  $n$  (111) die sonst seltene Fläche  $\eta$  (221) trachtbeherrschend auftritt.

Über die Kristallformen des flächenreichen Minerals Titanit sind sehr viele Arbeiten veröffentlicht worden; doch ist mir weder in den gebräuchlichen Hand- und Lehrbüchern noch in Goldschmidts Kristallatlas eine Stelle aufgefallen, die darauf hinweisen würde, daß es bei diesem Minerale mehrere, verschiedene Briefumschlagformen gäbe. Auch die Trachtuntersuchungen an Titanit durch Bauer (4) und Obenauer-Behmenburg (2) bringen bei den Briefumschlagformen nur die gewöhnliche Kombination.

Auf mein Ersuchen hin haben im Jahre 1936 die Herren Hofrat Dr. L. Walter, Philipppek und phil. Koritnig den am Mautnereck (südliches Koralpengebiet, Steiermark) an der neuen Sobother Straße gelegenen »Polanzsteinbruch« mehrmals aufgesucht und dabei wertvolles mineralogisches Material geborgen. Die geologische Lage zeigt Kieslingers neue Karte, Blatt Unterdrauburg der Geolog. Bundesanstalt. Zu Straßenbauzwecken wurde dort eine Eklogitlinse abgebaut; das Gestein beschrieb zuletzt Kieslinger (3, S. 414ff.) und erwähnt auch schon die den Eklogit durchsetzenden Pegmatitquergriffe (4, S. 133). Es sind quarzarme und fast glimmerfreie, 1 dm bis über 1 m mächtige Oligoklasgänge, die als charakteristische Übergemengteile eine Reihe von Mineralen (5) enthalten. Hier soll davon nur der Titanit behandelt werden, da sein Vorkommen allgemeineres Interesse verdient.

Zunächst wurden bis handgroße, grünlichgelbe, grobspätige Massen mit zwei, anscheinend sehr guten »Spaltbarkeiten« gefunden. Der Winkel zwischen den »Spaltflächen« wurde an mehreren Spaltstücken am Reflexionsgoniometer zu  $54^{\circ}38'$ ,  $54^{\circ}40'$ ,  $54^{\circ}44'$ ,  $54^{\circ}47'$  und  $54^{\circ}54'$  bei etwas verschwommenen Signalen gemessen (theoret. Wert:  $54^{\circ}18'$ ). Dieser Winkel entspricht keinen Titanitspaltungen, sondern wieder einmal der Absonderung nach  $\eta$  (221) [ $(221)/(2\bar{2}1) = 54^{\circ}18'$ ], die an einer Reihe von Titaniten bereits beobachtet [vgl. z. B. (6, S. 368—369)] und von Mügge (7) als »durch Druck nach den Kanten [110] und  $[1\bar{1}0]$  entstandene Zwillinge« erklärt wurden.

Besonders interessant sind einige Stücke, auf denen sich Titanitkristalle einer neuen Briefumschlagform befinden (Aufstellung DesCloiseaux).

Bei der neuen Form sind oft auch die gute Spaltungen vortäuschenden Absonderungen nach  $\eta$  (221) und  $\eta'$  ( $2\bar{2}1$ ) zu sehen.

## Winkelgegenüberstellung:

Alte	Briefumschlagform	Neue
$n/n' = 43^\circ 49'$		$\eta/\eta' = 54^\circ 18'$
$a/n = 35^\circ 3' 30''$		$a/\eta = 31^\circ 55'$
$c/n = 38^\circ 16'$		$c/\eta = 49^\circ 15'$

## In Chudobas Typisierung (8):

Alte <sup>1)</sup>	Briefumschlagform:	Neue
$A_{[10\bar{1}]} (111), (100), (001), \pm (110)$		$A_{[10\bar{2}]} (221), (100), (001).$

Die Kristalle der neuen Briefumschlagform sind ziemlich groß (z. B.:  $6 \times 2,8 \times 2$  cm) und so im Gestein eingewachsen, daß die Winkel nicht mit dem Reflexionsgoniometer, sondern nur mit einem Anlegegoniometer gemessen werden konnten. Die Messungen stimmen, der Genauigkeit dieser Methode entsprechend, mit den theoretischen, überein;  $n/n'$  kann auf diesem Wege klar von  $\eta/\eta'$  unterschieden werden.

Besonders charakteristisch sind die Kantenwinkel, die  $n(111)$  und  $n'(1\bar{1}1)$  bzw.  $\eta(221)$  und  $\eta'(2\bar{2}1)$  mit  $a(100)$  bilden:

$n' - a - n$  bei der gewöhnlichen Briefumschlagform =  $99^\circ$

$\eta' - a - \eta$  bei der neuen Briefumschlagform =  $60^\circ 40'$ ,

während  $n' - c - n$  und  $\eta' - c - \eta$  bei beiden gleich  $105^\circ 57'$  beträgt.

Auf eine Verwechslungsmöglichkeit sei kurz hingewiesen. Von der Forstmauer, ebenfalls im Korallpengebiet, habe ich kürzlich Titanite

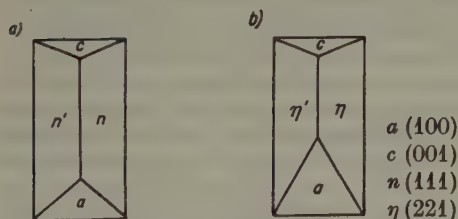


Fig. 1. a) Gewöhnliche, b) neue Briefumschlagform. Beide auf  $a(100)$  projiziert.

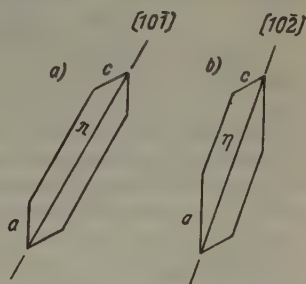


Fig. 2. a) Gewöhnliche, b) neue Briefumschlagform; auf  $(010)$  projiziert.

der gewöhnlichen Briefumschlagform beschrieben (5), doch tritt da,  $c(001)$  fast vollständig ersetzend  $x(102)$  auf. Der Kantenwinkel  $n' - x - :$  beträgt  $51^\circ 30'$ . Bei der Durchsicht unserer Institutssammlung nach »neuen« Briefumschlagformen sind mir Titanite bzw. Keilhauite von Pfaffenreut

1) In die Arbeit von Obenauer-Behmenburg (2, S. 52) hat sich bei der Typisierung der gewöhnlichen Briefumschlagform ein Fehler eingeschlichen:  $Ac(102)$ , der hiermit oben, im Einvernehmen mit Herrn Prof. Chudoba, richtiggestellt wird. Diesen Fehler habe ich vor Jahren bei der Beschreibung von Titanitkristallen von Twimberg im Lavanttal übernommen (9, S. 17).

bei Passau, von Kragerö und von der Flodsgrube im Setterstal, Norwegen, untergekommen, wo nach den spitzen Kantenwinkeln die neue Form zu vermuten war; doch zeigte die reflexionsgoniometrische Messung in allen diesen Fällen die gewöhnliche Briefumschlagkombination mit deutlicher bis großer  $\alpha$  (102)-Entwicklung.

In unserer Institutssammlung fand ich aber auch Stücke (Nr. 5906a und 5906b, Geschenk 1927 von Dr. F. Czermak), die nach freundl. Mitteilung des Finders<sup>1)</sup> aus dem Straßenschotter des obersten Gleingrabens (Gleinalpengebiet, Steiermark), nächst dem Gehöft »Stanglhuber« stammen; weniger schöne Stücke fand er im Anstehenden in etwa 1200 m S. H. im von P. 1012 der Spezialkarte nach Süden führenden kleinen Seitengraben des Gleingrabens.

Unter den Stücken aus dem Gleingrabener Kristall und auch an einem des Polanzsteinbruches fehlt die Streckung nach  $[10\bar{2}]$ , wodurch ganz eigenartige Trachten, vgl. Fig. 3, entstehen:



Fig. 3.  
Projektion  
auf  $a(100)$ .

An einem Gleingrabener Kristall und auch an einem des Polanzsteinbruches fehlt die Streckung nach  $[10\bar{2}]$ , wodurch ganz eigenartige Trachten, vgl. Fig. 3, entstehen:

Hier ließen sich auch einige Winkel am Reflexionsgoniometer messen:  $\eta/\eta' = 54^\circ 5'$  und  $a/\eta = 31^\circ 30'$ .

Das Muttergestein der Titanite aus dem Gleingrabener ist ein pegmatitisch injizierter Amphibolit. — Die beiden Fundstellen, Polanzsteinbruch am Mautnereck und Gleingrabener liegen 41 km Luftlinie voneinander entfernt.

$\eta$  (221) ist eine keineswegs häufige Titanitfläche. Sie ist, z. B. am »Aspidelith Webyes« (Hintzes Handbuch II, S. 1632), einem Titanit von Arendal, neben  $\eta$  (111) und  $t(\bar{1}11)$  bekannt. Niggli (10, S. 598, Fig. 284A) bildete einen Kristall aus Südnorwegen ab und zählt (10, S. 594)  $\eta$  (221) zur viertwichtigsten Titanitflächen­gruppe der »ziemlich verbreiteten Formen«. Bauer (1, S. 325—326), der zuletzt eine größere Anzahl von Titanitkristallen untersuchte, nennt  $\eta$  (221) nur in seinem »Typus 2b« aus dem Syenit von Blansko, Č.S.R., wo an der gewöhnlichen Briefumschlagtracht die Fläche  $m$  (110) durch  $\eta$  (221) ersetzt ist, also keineswegs trachtbeherrschend auftritt. Obenauer und Behmenburg (2, S. 48) berechneten aus dem Goldschmidtschen Kristallatlas für  $\eta$  (221) die Häufigkeitspersistenz zu 2,6% und aus dem neuen Material der Bauerschen Arbeit zu 2,4%.  $\eta$  (221) wird danach den »individuellen Formen« zugerechnet.

Es erscheint mir wahrscheinlich, daß bei der Durchsicht des in den verschiedenen Sammlungen aufbewahrten Titanitmaterials noch einige Vertreter der »neuen Briefumschlagform« zu finden wären; die Häufigkeitspersistenz von  $\eta$  (221) würde damit bald 10% überschreiten und  $\eta$  (221) zur »Charakteristischen Ergänzungsform« werden.

Meinem Institutsvorstand F. A. Engel danke ich für Hilfe und Unterstützung.

1) Dr. F. Czermak beabsichtigt bei der Beschreibung einer Reihe von Mineralvorkommen des Gleinalpengebietes auch auf diesen sowie auf andere neue Titanitfunde aus dieser Gegend näher einzugehen.

## Schrifttum.

1. Bauer, K., Die Tracht der Titanitkristalle, Mineral. petrogr. Mitt. **43** (1933) 349.
2. Obenauer, K., und Behmenburg, H., Die Tracht der Titanitkristalle, Zbl. Mineral., Geol., Paläont. (A) **1934**, S. 47.
3. Kieslinger, A., Geologie und Petrographie der Koralpe, VII, Eklogite und Amphibolite, Sitzber. Akad. Wiss. Wien, **137**, 1928, 401.
4. Kieslinger, A., Geologie und Petrographie der Koralpe, VI, Pegmatite der Koralpe, Sitzber. Akad. Wiss. Wien **137** (1928) 123.
5. Meixner, H., Neue Mineralfunde in den österreichischen Ostalpen, IX, Mitt. Naturw. Ver. Stmk. **74** (1937). Im Druck.
6. Busz, K., Beitrag zur Kenntnis des Titanits, Neues Jb. Mineral., Geol., Paläont. **5** (1887) 330.
7. Mügge, O., Über durch Druck entstandene Zwillinge von Titanit nach den Kanten [110] und  $\{1\bar{1}0\}$ . Neues Jb. Mineral., Geol., Paläont. 1889/II, S. 98.
8. Chudoba, K., Zur morphologischen Typisierung der verschiedenen Kristalltrachten, Zbl. Mineral., Geol., Paläont. (A) **1930**, S. 334.
9. Meixner, H., Neue Mineralfunde in den österreichischen Ostalpen, V, Carinthia II, **123**, S. 124, Klagenfurt 1934, S. 16—18.
10. Niggli, P., Lehrbuch der Mineralogie, II. Spezielle Mineralogie. Berlin 1926. Graz, 17. Juni 1937.  
Min. petrogr. Institut der Universität.  
Eingegangen den 18. Juni 1937.

## Bücherbesprechung.

G. Schmaltz, **Technische Oberflächenkunde**. Berlin 1936, Julius Springer. 16 u. 286 S. m. 395 Abb. Preis brosch. RM. 43.50, geb. 45.60.

Der Untertitel dieses äußerst anregenden Buches ist „Feingestalt und Eigenschaften von Grenzflächen technischer Körper, insbesondere der Maschinenteile“. Sein Ziel ist in erster Linie ein praktisch-technisches, das dem Verfasser, als Inhaber der Maschinenfabrik Gebr. Schmaltz in Offenbach (Main) naheliegt: die Grundlage zu einer rationellen Prüfung und Normung der Bearbeitungsgüte von metallischen Werkstücken zu geben. Daß der Verfasser dies Ziel unter Heranziehung exakter physikalischer Untersuchungsweisen und mit vollem Verständnis ihrer Grundlagen und Grenzen verfolgt und dabei einen sehr umfassenden Überblick über das diesbezügliche Schrifttum gibt, macht sein Buch auch für nichttechnische Untersuchungen über Oberflächengüte sehr wertvoll. Es hier anzuzeigen rechtfertigt sich dadurch, daß die von ihm entwickelten Verfahren sicher manche präzise Auskunft zur Kennzeichnung der Wachstumsgüte von Kristallen liefern könnten.

Für gröbere Abweichungen (bis herab zu  $0,5\ \mu$ ) der Oberflächen von »glatten« Formen dient der »Lichtschnitt« als Untersuchungsmittel: Beleuchtung eines strichförmigen Teils der Oberfläche durch einen ebenen Strahlenfächer und mikroskopische Betrachtung des beleuchteten Profils unter einem Winkel (von nahezu  $90^\circ$ ) gegen die Fächerebene (Oberflächenprüfer, Zeiss). Für feinere Abweichungen wird bei spiegelnden Flächen die



»Dunkelfeldphotometrie« bzw. die Aufnahme der Streulichtverteilung außerhalb des eigentlichen Reflexionswinkels als Kennzeichen der Flächengüte benutzt. Hierdurch läßt sich z. B. der Anisotropiegrad von Flächen bestimmen, die mit einseitiger Bewegung poliert oder geläppt worden sind. Auf die Untersuchung feinsten Streifen- oder Riefenbildung an Kristallflächen wäre dies Verfahren wohl ohne weiteres anwendbar, soweit es sich um lichtundurchlässige Kristalle handelt. — Wäre das Buch ein Jahr später geschrieben worden, so würden sicherlich die letzten Arbeiten von Laue über die Ermittlung submikroskopischer Strukturen an Metallschichten aus der Aufspaltung der Elektroneninterferenzen für die letzte Stufe der Feinuntersuchung herangezogen worden sein; — so findet sich an Hand der Elektronenbeugungsarbeiten allein sich das Für und Wider der Beilbyschicht diskutiert.

Die Ausführungen über den Vorgang der spanabhebenden Bearbeitung von Metallen werden dem technisch interessierten Kristallographen in bequemer Form die besonderen Probleme der plastischen und der Bruchdeformation der Kristallite beim Drehen, Fräsen usw. und die hierüber bereits gewonnenen Erkenntnisse darlegen — Untersuchungen, die ihm sonst nicht leicht zugänglich sind. In diesen Problemen liegt ein enger Berührungspunkt zwischen Kristallphysik und Technik.

Der Empfehlung dieses ungewöhnlich anregenden Buches tut es keinen Abbruch darauf hinzuweisen, daß die Darstellung der Graphitstruktur S. 244 falsch ist.

P. P. Ewald.

### Eingegangene Bücher.

- P. Niggli, **Das Magma und seine Produkte**. I. Teil: Physikalisch-chemische Grundlagen. Leipzig: Akademische Verlagsgesellschaft m. b. H. 1937. VIII, 379 S. 276 Figuren. Preis brosch. RM. 32.—, Lwd. RM. 34.—.
- I. C. Poggendorfs **biographisch-literarisches Handwörterbuch** für Mathematik, Astronomie, Physik mit Geophysik, Chemie, Kristallographie und verwandte Wissensgebiete. Band VI: 1923—1931. Herausgegeben von der Sächsischen Akademie der Wissenschaften zu Leipzig. Redigiert von Prof. Hans Stobbe. II. Teil F—K. S. 695—1438. Berlin: Verlag Chemie, G. m. b. H. 1937. Preis brosch. RM. 93.—; geb. RM. 85.—.
- Franz Ed. Suess, **Bausteine zu einem System der Tektonogenese**. 1. Periplutonische und enorogene Regionalmetamorphose in ihrer tektogenetischen Bedeutung (= Fortschritte der Geologie und Palaeontologie, Band XIII, Heft 42). Berlin: Verlag von Gebr. Bornträger, 1937. VIII, 86 S. mit 7 Figuren im Text. Preis RM. 9.—, Subskr.-Preis RM. 7.20.
- W. Bruhns und P. Ramdohr, **Kristallographie** (= Sammlung Göschen, Nr. 210). 3. Auflage. 109 S. mit 192 Abb. Berlin: W. de Gruyter, 1937. Preis RM. 1.62.
- W. Rau, **Die Edelsteine** (= Weberschiffchen-Bücherei Nr. 27). Leipzig: Verlag I. I. Weber, 1937. 48 S. 195 Abb. Preis RM. —.90.
- W. L. Bragg, **Atomic Structure of Minerals**. London: Humphrey Milford Oxford University Press, 1937. XIV, 292 S. Preis: 18 s/net.

---

Für die Schriftleitung verantwortlich: Professor Dr. P. Niggli, Zürich, Sonneggstrasse 5.  
 Für die Anzeigen verantwortlich: Kurt Schuster, Leipzig. — Anzeigenpreise laut Preislste Nr. 1.  
 Verlag: Akademische Verlagsgesellschaft m. b. H., Leipzig C 1, Sternwartenstrasse 8.  
 Druck der August Fries GmbH in Leipzig. I. v. W. G.

# Über die Verfärbung des Zirkons durch Bestrahlung.

Von Joachim Lietz, Hamburg<sup>1)</sup>.

Inhalt: 1. Zielsetzung. 2. Frühere Forschungsergebnisse. 3. Versuchsanordnung. 4. Die untersuchten Zirkonkristalle. 5. Das Eigenabsorptionsspektrum. 6. Gültigkeit des Bunsen-Roscoeschen Gesetzes. 7. Die Abhängigkeit der Verfärbung von der Wellenlänge des eingestrahnten Lichtes. 8. Absorptionsspektrum der Färbung. 9. Erhitzung der gefärbten Kristalle. 10. Entfärbung durch sichtbares Licht. 11. Lumineszenzerscheinungen. 12. Deutungsversuch. 13. Quantitative Betrachtungen. 14. Zusammenfassung.

1. Zielsetzung. Gelegentlich der Umfärbung von geschliffenen blauen Edelizeirkonen fiel die Tatsache auf, daß ein bläulich gefärbter Stein<sup>2)</sup> seine bei der Bestrahlung mit ultravioletttem Licht erhaltene graubraune Färbung durch kräftiges Glühlampenlicht wieder verlor und die ursprüngliche Farbe annahm.

Da eine Umfärbung von Zirkonen durch Licht von graubraun nach blau bisher nicht bekannt war, wurden weitere Versuche gemacht, um die Frage der Bestrahlungsfärbung durch Licht näher kennenzulernen.

Eine solche Untersuchung schien um so mehr wünschenswert, als der zu Schmucksteinen verschliffene Edelizeirkon durch Lichtwirkung bekanntlich Farbänderung zeigt, was mancher Besitzer eines solchen geschliffenen Steines schon erfahren mußte. Es sollten deshalb möglichst zahlenmäßige Angaben über die Einwirkung von Licht erhalten werden.

Weiterhin bestand damit die Aussicht, das sehr unübersichtliche Gebiet der Färbung des Zirkons durch Erforschung eines begrenzten Teilbereichs einer Klärung mehr entgegenbringen zu können, als es die bisherigen zwar sehr umfassenden, aber meist qualitativen Untersuchungen vermochten.

2. Frühere Forschungsergebnisse über Farbänderungen des Zirkons durch Bestrahlungen aller Art sind vielfach beschrieben worden, ohne jedoch ein einheitliches Bild und eine völlig befriedigende Deutung der Tatsachen zu geben.

Verwiesen sei hier auf das umfangreiche, bei Eppler (1) zusammengestellte ältere Schrifttum, die Untersuchungen von diesem, Michel und Przibram (2), W. G. Simon (3) und Chudoba und Dreisch (4).

Danach bewirkt Radiumbestrahlung eine Verfärbung des Zirkons ins Bräunliche oder Fleischfarbene unter Fluoreszenzstrahlung. Die entstandene Farbe ist

1) 3. Mitteilung aus der Abteilung für Edelsteinforschung und -prüfung am Institut für Mineralogie der Hansischen Universität.

2) Herr W. P. Johns, Hamburg, stellte den Stein freundlichst für die Untersuchung zur Verfügung, wofür auch an dieser Stelle bestens gedankt sei.

mehr oder weniger lichtbeständig und wird beim Erhitzen auf ungefähr 250–300° unter Phosphoreszenz zerstört.

Entfärbung tritt gleichfalls ein bei Bestrahlung mit einer sehr hellen Glühlampe oder auch Tageslicht (2, 3).

Gleichartige Färbungen bringt ultraviolettes Licht hervor. Auch diese werden durch Einstrahlung von sichtbarem Licht und beim Erhitzen zerstört; entstehen beim Lagern im Dunkeln aber in vielen Fällen von selbst wieder (1, 3).

Hierher gehören auch ältere Beobachtungen [K. Simon (5)] beim Erhitzen von natürlich braunroten Zirkonen, sogenannten Hyazinthen, nach denen diese Kristalle beim Erhitzen auf 160° in der Farbe leuchtend werden, um bei weiterer Temperatursteigerung zu verblassen.

Neuerdings erforschten Chudoba und Dreisch (4) einige merkwürdige Erscheinungen. Die roten Zirkone von Mongka entfärben sich schnell durch Sonnen- (Bogen-) Licht nach bleigrau. Erhitzung auf etwa 110° im Dunkeln läßt die ursprüngliche rote Farbe wieder entstehen. Entfärbung und Färbung können beliebig wiederholt werden. Erhitzung auf etwa 300° bringt die Farbe zum Verschwinden, die dann nicht wieder herstellbar ist.

Absorptionsmessungen an unverfärbten und verfärbten Zirkonen nahmen W. G. Simon und Chudoba und Dreisch vor.

Im folgenden werden die von mir durchgeführten Untersuchungen beschrieben.

3. Die Versuchsanordnung (Fig. 1) setzte sich im wesentlichen aus 1. dem Spektralphotometer und 2. der Bestrahlungsvorrichtung zusammen. Das Spektralphotometer bestand aus einer mit Überspannung betriebenen Autolampe (35 Watt) als Lichtquelle, einem Monochromator (C. Leiß) für sichtbares Licht, einem Ahrensschen Polarisator, dem photographischen Objektiv (Glaucar, Busch) zur verkleinerten Abbildung des Spaltes auf dem Kristall und einer Selenzelle (Falkenthal) mit Galvanometer (Hartmann und Braun, 770  $\Omega$  innerer Widerstand, 1 Skt. =  $11,2 \cdot 10^{-10}$  Å) als Meßgerät.

Der Kristall war in einem Halter eingespannt und ein Kupferkonstantan-Thermoelement dagegen geklemmt. Der Kristallhalter konnte auf einer Präzisionsführung senkrecht zum Strahlengang verschoben werden, um abwechselnd eine verfärbte sowie eine unverfärbte Stelle des Kristalls und das ungeschwächte Licht messen zu können. Über den Kristallhalter ließ sich der kleine mit Quarzfenstern versehene elektrische Ofen schieben.

Die Bestrahlungseinrichtung bestand aus der mit Wasser gekühlten Quecksilberlampe und dem Quarzmonochromator, dessen Austrittsspalt auf der Thermosäule (nach Moll von Kipp und Sohn) abgebildet wurde.

Im konvergenten Strahlengang befand sich eine quadratische Blende bekannter Größe; unmittelbar dahinter konnte der Kristall durch einfaches Umlegen des Trägers gebracht werden. Dann ließ sich der Kristall mit einem strukturlosen Lichtbündel in etwa der Größe der

Blende bestrahlen. Durch Einschalten eines Spiegels konnte ferner eine Glühlampe mit vorgesetztem Lichtfilter den Kristall belichten. Zur Messung des Thermostromes diente ein Diesselhorstscher Kompensator mit thermokraftfreiem Umschalter und ein Normalelement. Als Anzeigegerät wurden entweder ein Zernicke-Galvanometer Typ c oder ein Galvanometer von Leybold (1 Skt. =  $5 \cdot 10^{-9}$  Å) benutzt.

Die Messungen mit der Thermosäule waren durch Eichung mit einer Hefner-Alteneckschen Normallampe an das absolute System angeschlossen worden unter Verwendung des Gerlachschen Wertes für die gesamte Strahlungsenergie der Normallampe.

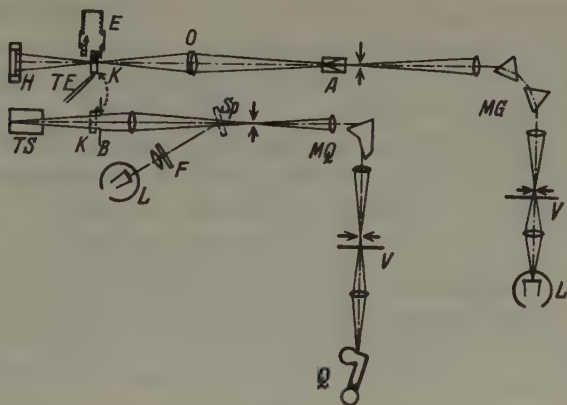


Fig. 1.

*A* – Ahrenscher Polarisator. *B* – Blende. *E* – Elektrischer Ofen. *F* – Farbfilter. *H* – Halbleiter-(Selen-)Zelle. *K* – Kristall. *L* – Lampe. *MG*, *MQ* – Monochromatoren. *O* – Objektiv (Glaukar). *Q* – Quecksilberlampe. *Sp* – Spiegel. *TE* – Thermoelement. *TS* – Thermosäule. *V* – Verschuß.

Über die Messungen mit der Photozelle sei gesagt, daß die Meßwerte, wie durch eigene Versuche bestätigte Untersuchungen von Kohn (6) darlegen, nicht als Absolutwerte betrachtet werden dürfen. Kontrollmessungen zeigten indessen, daß bei der nötigen Vorsicht — genügend langer Vorbelichtung der Zelle mit dem jeweiligen Meßlicht, möglichst gleichmäßiger Größe des Ausschlages, ausreichender Zeit bis zur Ablesung — Kurven erhalten werden, die für den vorliegenden Zweck in völlig ausreichendem Maße reproduzierbar sind. Schwierigkeiten traten auf bei der Messung unterhalb von  $440 \text{ m}\mu$ , wo mit ziemlich weit offenem Monochromatorspalt gearbeitet werden mußte, um genügend gut meßbare Ausschläge zu erhalten. In diesem Bereich streuen die Meßwerte auch



stärker als bei den sonstigen Messungen. Die spektrale Reinheit beträgt ungefähr 12–14  $m\mu$  im gesamten gemessenen Bereich<sup>1)</sup>.

Da es nicht darauf ankam, scharfe Maxima zu messen, war eine Messung mit diesem Lichtband ausreichend.

Die einzelnen Meßwerte für einen Punkt einer Meßreihe streuen nur sehr wenig. Die Abweichungen liegen meistens in der Größenordnung von 0,1% und betragen nur selten 1%. Die Meßwerte einer Meßreihe liegen ebenfalls sehr befriedigend auf der Kurve. Größer sind die Schwankungen der Meßwerte, die zu verschiedenen Zeiten aufgenommenen Kurven angehören.

Aus einigen Meßreihen für die gleiche Stelle eines Kristalls errechnet man z. B. als mittleren Fehler einer Messung bei 720 und 400  $m\mu$  ungefähr 5%, bei 440  $m\mu$  und 680  $m\mu$  rund 3%; dieser geht im mittleren Bereich des Sichtbaren auf ungefähr 1–1,5% herunter.

Man bekommt also für den vorliegenden Zweck ausreichend reproduzierbare Messungen, insbesondere wenn man bei jeder Meßreihe eine unbestrahlte Stelle des Kristalls zur Kontrolle mit mißt.

4. Die untersuchten Zirkonkristalle stammten von Mongka in Französisch Indochina (7). Die Platten von 0,1–3 mm Dicke der fünf gemessenen Kristalle waren parallel der optischen Achse orientiert geschliffen und gehören zu dem Material der Arbeiten von W. F. Eppler und W. G. Simon. Von den Platten waren zwei einheitlich schwach durch Fremdbausteine (in unserer Bezeichnungsweise »chemisch«) gefärbt,

---

1) Bemerkte sei hier, daß diese Werte erhalten werden, wenn man bei gegebenem Spalt das erste Erscheinen und das Verschwinden der Spektrallinie beim Drehen der Wellentrommel mißt.

Schon durch die Krümmung der Abbildung des Eintrittspaltes auf dem (bei diesem Monochromator geraden) Austrittsspalt wird bei engster Spaltstellung (etwa 0,04 mm) eine Verunreinigung des Lichtes durch ein Band von falschem Licht von 2–5  $m\mu$  hervorgebracht. Ferner müssen Eintritts- und Austrittsspalt natürlich gleichmäßig eng (bei gleicher Brennweite der Linsen im Monochrometer) genommen werden.

Durch die oben gegebenen Zahlen wird aber die tatsächliche Spektralreinheit zu gering angegeben, da z. B. bei geradem Spalt die äußeren Ränder des Spektralbandes nur mit einem Bruchteil der Länge der Spektrallinie wirksam sind. Es wäre zweckmäßig, unter »spektraler Reinheit« die Breite des Spektralbandes zu verstehen, dessen Ränder nur noch einen gewissen Bruchteil (z. B. 5%) der Intensität der eingestellten Linie betragen. Diese Angaben lassen sich durch Photometrierung eines Linienspektrums gewinnen und tragen außerdem der Verunreinigung durch Streulicht Rechnung.

Bei einer derartigen Festsetzung der spektralen Reinheit würde diese bei den vorliegenden Messungen etwa 7–9  $m\mu$  betragen.

ein Kristall (*S*) hatte ungleichmäßige Farbstellen und zwei Kristalle waren farblos (*F* und *G*).

Die mitgeteilten Ergebnisse wurden größtenteils an dem farblosen Kristall *F* gewonnen.

5. Das Eigenabsorptionsspektrum des farblosen Zirkons wurde an drei Kristallen gemessen.

Wenn auch die  $J/J_0$ -Werte einigermaßen übereinstimmten, so erhielt man völlig verschiedene Werte bei Berechnung der Absorptionskonstanten. Hier zeigte sich, von wie großer Bedeutung die Berücksichtigung des Reflexionsverlustes an den Kristallflächen ist. Dieser wurde nach der Fresnelschen Formel errechnet und von der Absorptionskonstanten  $\kappa$  (in  $\text{mm}^{-1}$  gemessen) abgezogen. Daraus ergab sich, daß die erhaltene Lichtschwächung bei einem 0,43 mm dicken Kristall zum überwiegenden Teil (70—90%) auf Kosten dieser Erscheinung geht. Das Meßergebnis war infolgedessen auch mit größeren Fehlern behaftet und ist nicht wiedergegeben. Es zeigte sich ferner, daß große Unterschiede der Extinktionskoeffizienten  $E$  für Zirkone verschiedener Dicke bei Simon (3) durch die Nichtberücksichtigung des Reflexionsverlustes bedingt wurden.

Der Absorptionsverlauf eines farblosen Kristalls (*F*) von 2,03 mm Dicke ist dargestellt in Fig. 2 und Tabelle I. Die Werte der beiden Strahlen liegen nahe beieinander und überschneiden sich. Bei 1,90 eV (650 m $\mu$ ) tritt die Andeutung eines Maximums hervor. An der gleichen Stelle erscheint bei der Bestrahlungsfärbung (s. unten) ein Maximum.

Tabelle I. Absorptionskonstanten des farblosen Zirkons von Mongka  $d = 2,03$  mm.

Lichtart		$\kappa_{\omega}$ mm $^{-1}$	$\kappa_s$ mm $^{-1}$	Lichtart		$\kappa_{\omega}$ mm $^{-1}$	$\kappa_s$ mm $^{-1}$
e-Volt	m $\mu$			e-Volt	m $\mu$		
3,08	400	0,124	0,142	2,46	500	050	046
2,97	415	103	120	2,37	520	047	039
2,90	425		103	2,28	540		033
2,87	430	086		2,24	550	038	
2,80	440	077	087	2,13	580	034	026
2,74	450	071	077	1,99	620	025	019
2,68	460	064	068	1,93	640	024	019
2,62	470	060	061	1,90	650	025	020
2,57	480	056	055	1,81	680	019	013
2,52	490	054	048	1,71	720	013	007

Aus den Messungen der eingestrahnten und hindurchgehenden Energie mit der Thermosäule bei der Ultraviolettbestrahlung ergaben sich für einen anderen Kristall (2,14 mm dick) Absorptionskonstanten für

einige ultraviolette Wellenlängen. Diese (für nicht polarisiertes Licht gültigen) Werte zusammen mit den Mittelwerten für  $\omega$  und  $\varepsilon$  einer anderen Meßreihe für sichtbares Licht zeigen den starken Absorptionsanstieg im Ultravioletten (Fig. 3 und Tabelle 2). Es liegt dort der Beginn der kurzwelligen Eigenabsorption vor.

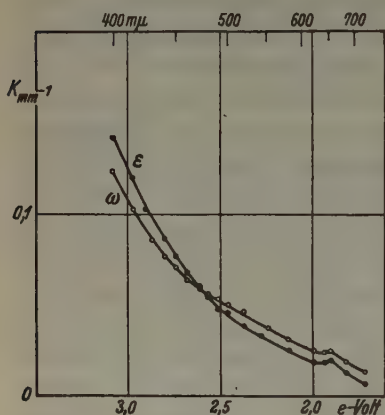


Fig. 2.

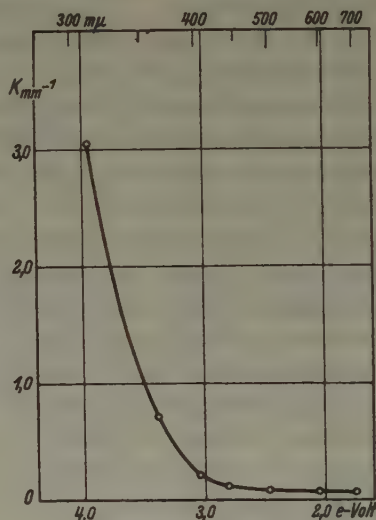


Fig. 3.

Für  $\lambda = 254$  war mit der gegebenen Anordnung hindurchgehendes Licht nicht mehr feststellbar.

Tabelle II. Absorptionskonstanten für nicht polarisiertes Licht.  
Farbloser Zirkon von Mongka, 2,14 mm dick.

Lichtart			Lichtart		
e-Volt	m $\mu$	% mm $^{-1}$	e-Volt	m $\mu$	% mm $^{-1}$
3,95	312	3,0	2,46	500	0,082
3,38	365	0,70	2,05	600	0,070
3,03	406	0,21	1,76	700	0,066
2,80	440	0,11			

6. Die Gültigkeit des Bunsen-Roscoeschen Gesetzes. Es war geplant, den Einfluß der Wellenlänge des verfärbenden Lichtes mit den Linien des Quecksilberbogens zu untersuchen. Da diese Linien sehr große Unterschiede in der Intensität zeigen, so wurde zuvor an besonderen Meßreihen die Gültigkeit des Gesetzes von Bunsen und Roscoe für die Bestrahlungsverfärbung des Zirkons geprüft.

Eine farblose Stelle der Zirkonplatte  $S$  wurde von der Wellenlänge

312  $m\mu$  mit zwei verschiedenen Intensitäten derartige Zeiten bestrahlt, daß jeweils etwa die gleiche Zahl von Lichtquanten zur Absorption kam. Gemessen wurde der Absorptionsanstieg für 515  $m\mu$ .

Das Ergebnis ist in Fig. 4 dargestellt. Bis auf die beiden letzten Meßpunkte bei starker Verfärbung liegen die Werte der beiden Meßreihen gut auf einem Kurvenzug.

7. Die Abhängigkeit der Verfärbung von der Wellenlänge des eingestrahltten Lichtes wurde nach Prüfung der Gültigkeit des Bunsen-Roscoeschen Gesetzes durch Einstrahlung bekannter Energiemengen monochromatischen  $Hg$ -Lichtes untersucht.

Das Ergebnis findet sich in Tabelle III und Fig. 5.

Tabelle III.

1	2	3	4	5	6	7	8	9
Absorbierte Strahlung	Absorbierter Anteil der Strahlung	Bestrahlungsdauer in Sek.	Thermospannung in $10^{-7}$ Volt	Eingestrahlte Energie in Erg	Eingestrahlte Quanten	Absorbierte Quanten	Insgesamt absorbierte Quanten	Gesamte Zunahme der Absorptionskonstante in $mm^{-1}$
				$\cdot 10^4$	$\cdot 10^{15}$	$\cdot 10^{15}$	$\cdot 10^{15}$	
404/407 $m\mu$	0,453	300	33,4	2,09	4,33	1,96	1,96	0,001
		300	32,5	2,03	4,21	1,91	3,87	0,000
= 3,04 eV		600	32,3	4,02	8,34	3,78	7,65	0,001
		1800	32,1	12,00	24,90	11,28	18,93	0,004
		1320	31,0	8,51	17,65	8,00	26,93	0,005
365 $m\mu$	0,81	300	36,6	2,28	4,24	3,43	3,43	0,003
= 3,38 eV		300	36,8	2,29	4,26	3,45	6,88	0,008
		600	37,0	4,61	8,53	6,91	13,79	0,017
		600	36,9	4,60	8,53	6,91	20,70	0,025
		1800	37,1	13,52	25,12	20,35	41,05	0,052
		1800	37,4	13,63	25,32	20,50	61,55	0,072
312 $m\mu$	0,98	300	42,8	2,67	4,24	4,16	4,16	0,019
= 3,95 eV		300	42,7	2,66	4,23	4,15	8,31	0,037
		600	42,6	5,32	8,46	8,30	16,61	0,061
		600	43,1	5,38	8,56	8,39	25,00	0,081
		1800	43,0	16,10	25,60	25,10	50,10	0,131
		1800	42,7	16,00	25,40	24,90	75,00	0,168
254 $m\mu$	1,0	300	51,7	3,21	4,15	4,15	4,15	0,049
= 4,87 eV		300	51,8	3,22	4,16	4,16	8,31	0,083
		600	52,2	6,42	8,30	8,30	16,01	0,126
		600	52,5	6,56	8,48	8,48	25,09	0,154
		1800	52,9	19,80	25,60	25,60	50,69	0,212
		1800	53,8	20,12	26,00	26,00	76,69	0,243



Benutzt wurden die Wellenlängen 404/407, 365, 312/313 und 254  $m\mu$  (1. Spalte der Tabelle III).

Die Energiemessung des Lichtes geschah jeweils vor und nach der Bestrahlung. Es ergaben sich nur geringe Schwankungen von einigen vom Hundert. Spalte 4 enthält die Mittelwerte der gemessenen Thermospannungen, aus denen mit dem bei der Eichung ermittelten Umrechnungswert und der Bestrahlungsdauer die Energie (Spalte 5) berechnet wurde. Aus der in 36  $mm^2$  Fläche des Kristalls eingestrahlt Energie ergab sich unter Berücksichtigung des an der vorderen Kristallfläche reflektierten und des absorbierten Anteils (Spalte 2)

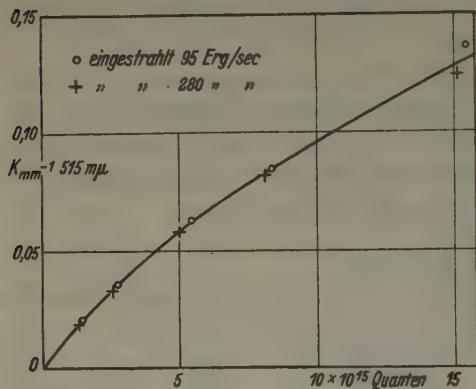


Fig. 4.

die vom Kristall aufgenommene Energie (Spalte 8). Die letzte Spalte enthält den Absorptionsanstieg für die Wellenlänge 515  $m\mu$ .

Der Verfärbungsverlauf für den Zirkon zeigt im ersten Stück der Kurve (siehe bei 404/407 und 365  $m\mu$ ) einen geradlinigen Anstieg, also Proportionalität zwischen eingestrahlt Quanten und gebildeten Farbzentren. Bei einer gewissen Anzahl von Farbzentren beginnt die Kurve sich stetig gegen die Abszisse zu neigen.

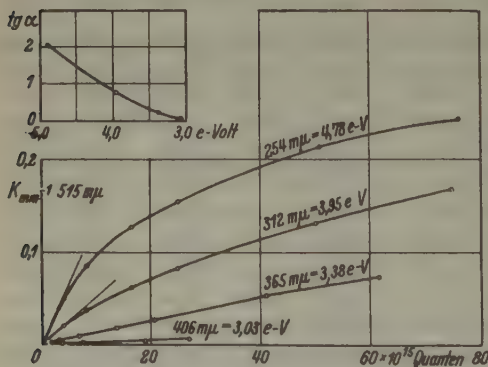


Fig. 5.

und Wellenlänge erkennt man besonders deutlich aus der Kurve in der oberen, linken Ecke der Fig. 5, die den Tangens des Neigungswinkels des geradlinigen Anstieges der Kurve gegen die Wellenlänge aufgetragen enthält.

Aus der Abbildung erkennt man die verschieden starke Wirksamkeit der Strahlung. Die Wellenlänge 404/407  $m\mu$  ist fast unwirksam. Den Zusammenhang zwischen Verfärbung

Danach steigt die Wirksamkeit gleichmäßig wachsend an. Dieser Anstieg ist jedoch nicht etwa auf stärkere Absorption zurückzuführen, da eine entsprechende Verbesserung ja bereits angebracht ist.

Für Alkalihalogenide fand Smakula (8) im Gegensatz hierzu Unabhängigkeit der Verfärbung von der eingestrahnten Wellenlänge, wenn diese nur im Gebiet der ersten ultravioletten Absorptionsbande lag.

Man könnte die hiervon abweichenden Verhältnisse beim Zirkon zurückführen auf Überlagerung der färbenden Wirkung bei der Einstrahlung ins Gebiet der ultravioletten Eigenabsorption und der Zerstörung der entstandenen Farbzentren durch die gleichzeitige Einstrahlung in diese, da sich ja (siehe Abschnitt 8) beim Zirkon Eigenabsorption und Farbzentrenbande überschneiden. Es spricht gegen diese Annahme die wesentlich kleinere Ausbeute bei der Entfärbung durch Lichteinstrahlung (Abschnitt 10).

8. Das Absorptionsspektrum der Färbung, die durch die Bestrahlung entsteht, wurde für verschieden starke Verfärbung mehrfach gemessen.

Um die Absorptionskonstanten der Farbzentren ohne die Eigenabsorption des Zirkons zu erhalten, wurden bei einem farblosen Kristall die Konstanten für drei

Stellen gemessen, darauf ein Drittel des Kristalls abgedeckt und die beiden anderen Stellen verschieden lange mit Ultraviolett bestrahlt. Gemessen wurden nacheinander bei jeder Wellenlänge die drei Stellen. Aus der Differenz vor und nach der Bestrahlung ergab sich das Absorptionsspektrum der Farbzentren. In der Übereinstimmung der Meßwerte der unbestrahlten Stelle hatte man die nötige Kontrolle für das richtige Arbeiten der Versuchsanordnung.

So wurde eine Reihe von Kurven aufgenommen, von denen in Fig. 6 eine für den außerordentlichen Strahl bei starker und schwacher Verfärbung wiedergegeben ist. Der Absorptionsverlauf für den ordentlichen Strahl findet sich in Fig. 7, Kurve 1 sowie Fig. 9, Kurve 1.

Gemeinsam ist den Kurven das kleine Maximum bei 1,90 eV und

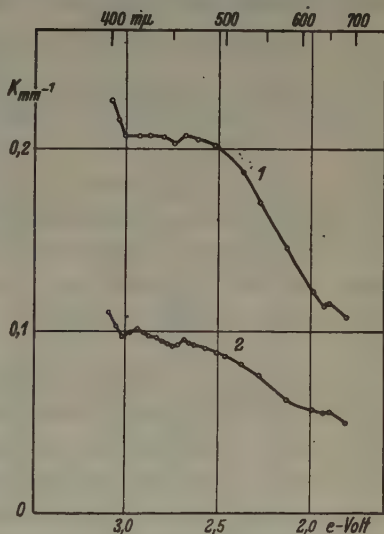


Fig. 6.

der Anstieg bis zu etwa 2,5 eV. Dort tritt bei  $\omega$  ein Maximum bei 2,6 auf und weist über 3,08 eV hinaus noch auf ein weiteres Maximum hin. Beim außerordentlichen Strahl ist das Maximum von 2,6 verschoben und aufgespalten in Maxima bei 2,7 und 2,9.

Im weiteren sind nur die Ergebnisse für  $\omega$  wiedergegeben, da die Erhitzungs- und Bestrahlungseinflüsse sich gleichartig auf  $\epsilon$  auswirken.

9. Erhitzung der verfärbten Kristalle auf etwa 110° C bewirkt, wie schon Chudoba und Dreisch (4) an natürlichen, durch Sonnenlicht verfärbten Kristallen feststellten, einen roten Farbton. Dieser Farbton ist jedoch nicht, wie diese annahmen, als Ursprungszustand zu betrachten, sondern nur eine unbeständige Übergangsfärbung.

Das Absorptionsspektrum des rot verfärbten Kristalls (Fig. 7, Kurve 2) zeigt starkes Absinken von  $\kappa$  im langwelligen Teil der Kurve.

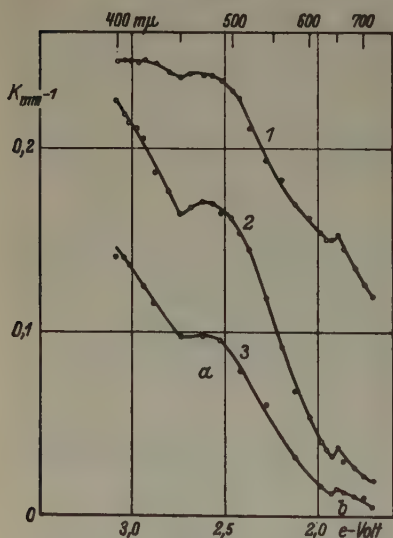


Fig. 7.

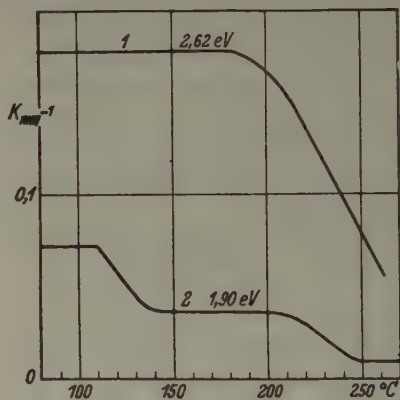


Fig. 8.

Die entstehende Durchlässigkeit für die Wellenlängen über 600 m $\mu$  bewirkt die rote Farbe.

Bei stark verfärbten Kristallen ist das Hauptmaximum bei 2,6 eV ebenfalls gedrückt. Bei schwachen Verfärbungen jedoch hat eine Erhitzung auf etwa 110° C keinen Einfluß mehr auf das Hauptmaximum. Es bleibt erhalten oder könnte vielleicht sogar noch steigen, worauf Beobachtungen hindeuten scheinen. Doch war dieser Anstieg des Maximums immer noch innerhalb der möglichen Meßfehler.

Das Maximum bei 1,90 e-Volt wird dagegen bei jedem Verfärbungsgrad durch Erhitzung erniedrigt.

Weitere Erhitzung auf Temperaturen um  $200^{\circ}\text{C}$  läßt dann gleichmäßig die gesamte Absorptionskurve sinken (Fig. 7, Kurve 3).

Die Zerstörung der Maxima  $a$  (bei 2,6) und  $b$  (bei 1,9 eV) bei steigender Temperatur sind für 1,90 und 2,62 eV in Fig. 8 dargestellt.

Die Kurve 2 stellt die Absorptionskonstante für 1,90 eV dar. Sie zeigt, wie das Maximum bei  $110^{\circ}\text{C}$  zu zerfallen beginnt, von  $140^{\circ}$  an wieder auf gleicher Höhe bleibt, um bei etwas über  $200^{\circ}$  erneut abzusinken. Für das Hauptmaximum sieht man in Kurve 1 den Beginn des Abbaus bei  $180^{\circ}\text{C}$ . Die Temperatur von  $110^{\circ}$  ist hier bei schwach verfärbten Kristallen wirkungslos.

Es sei bemerkt, daß die aufgetragenen Absorptionskonstanten keine Gleichgewichtszustände für die betreffende Temperatur darstellen, da der Temperaturanstieg des Ofens zu schnell für die Einstellung eines Gleichgewichtes erfolgte.

Erste eigene und fremde Beobachtungen [Chudoba und Dreisch (4)] schienen darauf hinzudeuten, daß die Entfärbungsgeschwindigkeit bei wiederholtem Entfärben abnähme. Dies wurde an einem Kristall für acht Entfärbungen genauer untersucht. Die Vermutung ließ sich nicht bestätigen. Die Tangente an die  $\alpha$ -Zeitkurve behielt den gleichen Neigungswinkel.

10. Die Entfärbung durch sichtbares Licht wurde qualitativ beobachtet durch Bestrahlung des verfärbten Kristalls mit einer hellen Glühlampe mit vorgeschaltetem Lichtfilter für grün, gelb und rot. Alle Lichtarten bewirkten gleicherweise ein Ablassen des durch ultraviolette Bestrahlung entstandenen grauen Farbtones, oder bei Belichtung des rot gewordenen Zirkons den Übergang zu einer hell rötlichgrauen bis grauen Farbe.

Absorptionsmessungen bestätigten die Beobachtungen. In Fig. 9 stellt neben der ursprünglichen Absorptionskurve (1) die Kurve 2 den Absorptionsverlauf nach Belichtung mit Rot langwelliger als  $615\text{ m}\mu$  dar. Die Absorptionskurve ist gleichmäßig nach unten verschoben.

Anders liegen die Verhältnisse bei Belichtung des auf  $120^{\circ}$  erhitzten rot gewordenen Kristalls. Fig. 10 zeigt die Ausgangskurve 1 und die Kurve des bestrahlten Kristalles (2). Wird danach sichtbares Licht eingestrahlt, so sinkt zwar das  $a$ -Maximum, dafür steigt die Kurve bei  $b$  an. Die Kurve wird der ursprünglichen Bestrahlungskurve angenähert.

Es ist naheliegend, die in Fig. 10 dargestellten Verhältnisse zu der Erregung bei den Alkalihalogeniden (9) in Parallele zu setzen. Jedoch bestehen einige, nicht unwesentliche Unterschiede. Beim Zirkon bildet sich durch Bestrahlung nicht das dem unerregten sondern dem erregten



Alkalihalogenid entsprechende Absorptionsspektrum. Weiter wird beim Alkalihalogenid die Erregung durch Einstrahlung in das neu entstandene Absorptionsgebiet abgebaut, hier ist es nicht der Fall, wie die Fig. 10 beweist, bei der gerade die Kurve 2 durch langwelliges Licht (über  $615\text{ m}\mu$ ) erzielt wurde.

Wie aus den oben erwähnten qualitativen Beobachtungen hervorgeht, wird diese Entfärbung von beliebigen Wellenlängen der Absorptionsbande verursacht. Ultrarot ist unwirksam. Wird ungefiltertes Bogenlicht oder Sonnenlicht benutzt, so überlagern sich die Einflüsse

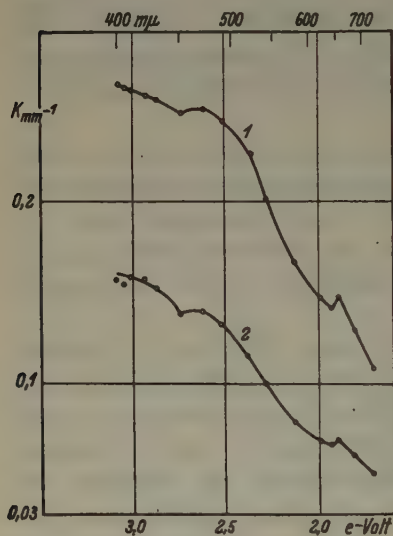


Fig. 9.

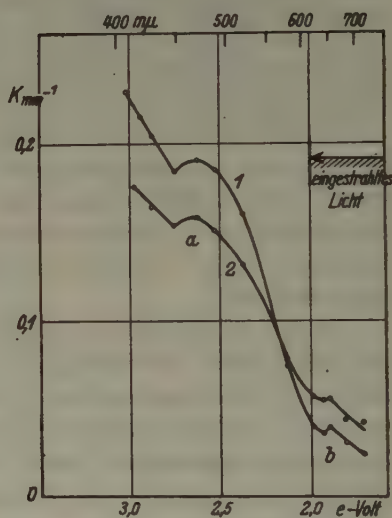


Fig. 10.

des Ultraviolett und des Sichtbaren, so daß die Erscheinungen unübersichtlich werden.

Quantitativ wurde die Entfärbung des roten Kristalls durch Einstrahlung des grünen Hg-Lichtes  $\lambda = 546\text{ m}\mu$  ( $2,26\text{ eV}$ ) untersucht. Auf das Ergebnis wird später eingegangen.

Der Zusammenhang zwischen eingestrahelter Energie und Entfärbung (Fig. 11) wurde für die Absorptionskonstante von  $515\text{ m}\mu$  ( $2,40\text{ eV}$ ) erforscht. Da spektral zerlegtes Licht zu geringe Intensität hatte, so wurde mit einer überbelasteten 30-Watt-Lampe und vorgeschaltetem Rotfilter mit ziemlich scharfer Grenze bei  $615\text{ m}\mu$  bestrahlt. Aus der pyrometrisch gemessenen Temperatur der Glühwendel ergab sich auf Grund des Wienschen Verschiebungsgesetzes das Intensitätsmaximum

im ersten Teil der Bestrahlung bei  $1210 \text{ m}\mu$  ( $1,02 \text{ eV}$ ). An der mit einem Pfeil bezeichneten Stelle der Kurve wurde die Lampe stärker belastet, so daß sich die Hauptintensität nach  $1070 \text{ m}\mu$  verschob.

Bei gleichbleibender Wellenlänge und Intensität geht die Entfärbung asymptotisch gegen Null. Die gleiche Erscheinung stellte Smakula (9) für den Erregungsanteil der Alkalihalogenide fest.

Bei Steigerung der Intensität der Lampe setzt verstärkte Entfärbung ein. Auch unter Berücksichtigung der Abnahme an eingestrahlenen Quanten je Energieeinheit wird der Kurvenzug nicht ausgeglichen. Man

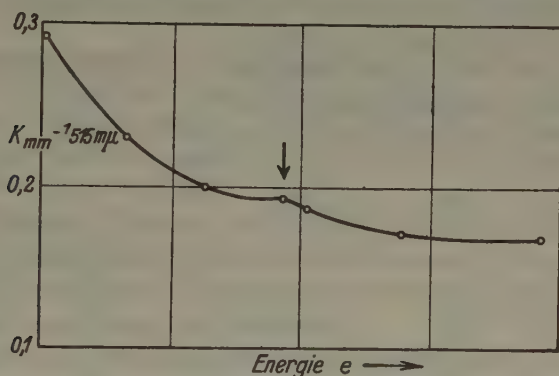


Fig. 11.

muß also annehmen, daß die Wirksamkeit des roten Lichtes nach kürzeren Wellen hin zunimmt.

11. Lumineszenzerscheinungen. Bei der Ultraviolettbestrahlung zeigt der Zirkon lebhaft, bläuliche Fluoreszenz. Mit dem Taschenspektroskop wurde eine Bande bei  $480\text{--}490 \text{ m}\mu$  ( $2,5\text{--}2,6 \text{ eV}$ ) beobachtet. Eine zweite Bande im Rot ist zweifelhaft.

Beim Erhitzen des ultraviolett bestrahlten Zirkons tritt lebhaft Phosphoreszenz nach Überschreiten der Temperatur von  $110^\circ \text{ C}$  auf. Diese Leuchterscheinung klingt schnell ab, um bei weiterer Temperatursteigerung auf  $200^\circ$  und höher erneut stark einzusetzen und langsamer abzuklingen. Dies ist in Übereinstimmung mit der thermischen Entfärbung.

Eine sehr interessante hierher gehörige Beobachtung machten Michel und Prizibram (2) am radioaktiv verfärbten Zirkon. Sie stellten beim Erhitzen auf  $100^\circ$  grünliche Lumineszenz fest, die bei höherer Temperatur rötlich wird, um schließlich mit grünlichem Ton abzuklingen.

Auch die von ihnen gefundene grünliche bis bläuliche Radiolumineszenz entspricht meinen Beobachtungen.

Es ist vielleicht zweckmäßig, an dieser Stelle zu betonen, daß die an Zirkonen niedriger Dichte beobachtete Tribolumineszenz beim Zerschneiden von der hier erwähnten Lumineszenzerscheinung völlig wesensverschieden ist.

12. Deutungsversuch. Die gemessenen Absorptionskurven legen es nahe, eine Deutung durch Zerlegung der Kurven in drei Einzelbanden mit den Maxima von 1,90, 2,62 und (extrapoliert) 3,5—3,6 eV zu versuchen [Lietz (12)] und die besonders an Alkalihalogeniden gefundenen Erkenntnisse, wie sie z. B. von Smekal (10) dargestellt sind, dazu in Beziehung zu setzen. Für schwache und starke Verfärbung ist diese Zerlegung in den Fig. 12 und 13 geschehen.

In Fig. 12, bei geringer Höhe der Maxima und insbesondere geringer Halbwertsbreite der *b*-Bande sind die im

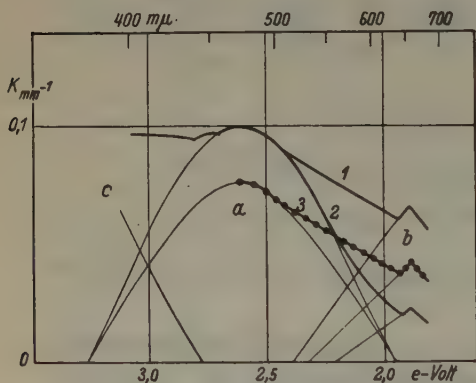


Fig. 12.

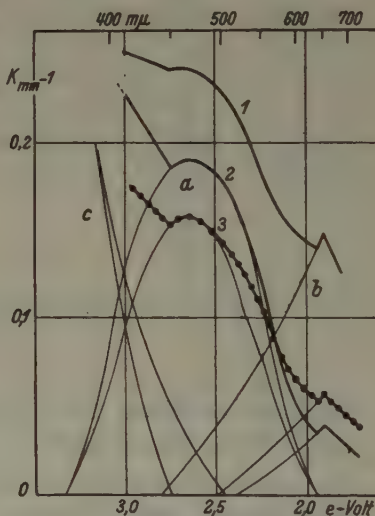


Fig. 13.

Sichtbaren gelegenen Maxima der durch UV-Einstrahlung entstandenen Absorptionsbanden (Kurve 1) nebeneinander zu erkennen. Bei starker Verfärbung (Fig. 13) steigt die Halbwertsbreite der *b*-Bande stark an, diese sowie die *c*-Bande überlagern sich der *a*-Bande und verschieben den Kurvenverlauf stark nach oben.

In der bei den Alkalihalogeniden üblichen Bezeichnungsweise würde man die *a*-Bande als von *F*-Zentren und die *b*-Bande von *F'*-Zentren herrührend bezeichnen.

Es ist vielleicht nicht unwichtig im Hinblick auf theoretische Überlegungen, daß das *b*-Maximum auch im unbestrahlten, bei über 300° C ausgeheizten Kristall schon angedeutet erscheint und soweit man aus

den Kurven entnehmen darf, nicht die bekannte Gestalt der glockenförmigen Resonanzkurve zeigt, die dagegen bei der *a*-Bande vorliegt.

Erwärmung auf etwa  $120^\circ$  läßt die  $F'$ -Zentren größtenteils unbeständig werden, die *b*-Bande wird abgebaut, es entsteht die Kurve 2. Im Fall der starken Verfärbung muß man annehmen, daß sich auch die *c*-Bande etwas nach kürzeren Wellen zu verlagert, um bei unveränderter Gestalt der *a*-Bande den gemessenen Kurvenzug 2 zu erhalten.

Langwellige Lichteinstrahlung in den verfärbten Kristall zerstört alle drei Banden gleichmäßig. Dabei ist, soweit sich nach den bisherigen Versuchen übersehen läßt, jede Wellenlänge des Absorptionsgebietes wirksam.

Ist dagegen die *b*-Bande bereits thermisch abgebaut, sind die entsprechenden Gitterbausteine also wieder ionisiert, so wird das Leuchtelektron eines  $F$ -Zentrums (*a*) auf dem Umweg über erneute Bildung eines (benachbarten?)  $F'$ -Zentrums (*b*) abgelöst (Kurve 3, durch —.— bezeichnet).

Eine derartige Deutung der Absorptionskurven würde eine Bestätigung von Vermutungen sein, die K. Przibram (11) über die Natur der Absorptionsbanden eines Fluorites aus Ostturkestan bei UV-Belichtung in Tieftemperaturgebiet ausspricht.

13. Quantitative Betrachtungen. Für die in Fig. 12 dargestellten Verhältnisse wurde eine quantitative Betrachtung durchgeführt.

Die zur Entstehung der Absorptionsbanden durch Einstrahlung von  $\lambda = 312 \text{ m}\mu$  verbrauchten Quanten sind aus dem extrapolierten geradlinigen Verlauf der Kurve in Fig. 5 entnommen. Die Anzahl der entstandenen Farbzentren für die *a*- und *b*-Bande wurden nach der von Smakula (8) gegebenen Formel errechnet, auf die hier nur verwiesen werden kann. In der Tabelle IV sind die Ergebnisse sowie die zur Bildung von Kurve 1 und Überführung in Kurve 3 verbrauchten Quantenzahlen gegeben.

Es wurden demnach eingestrahlt  $186 \cdot 10^{14}$  Quanten und es entstanden daraus in der *a*- und *b*-Bande zusammen  $10,4 \cdot 10^{14}$  Zentren. Nimmt man für die *c*-Bande ebenso viele Zentren an, so kommt man auf etwa  $21 \cdot 10^{14}$  Zentren. Die Ausbeute der Bestrahlungsreaktion wäre nur 11%. Man muß hier berücksichtigen, daß 1. eine sehr beträchtliche nicht weiter erklärte Wellenlängenabhängigkeit der Verfärbung besteht, also für kürzere Wellenlängen die Ausbeute besser wird, und daß 2. dem Zirkon (Schmelzpunkt etwa  $2400^\circ \text{ C}$ ) im Vergleich zum Steinsalz (Schmelzpunkt  $800^\circ \text{ C}$ ) eine sehr viel niedrigere „Innentemperatur“ zuzuschreiben ist. Die photochemische Ausbeute sinkt jedoch stark mit



Tabelle IV.

Kurve	Bande	Anzahl der absorbierten Quanten $\lambda =$		Wellenlänge der maxim. halben Absorption		Brechungs-exponent $n_0$	$\ln J_0/J$	Anzahl der entstandenen Zentren
		342 m $\mu$	546 m $\mu$	in m $\mu$	in m $\mu$			
1 verfärbt	a	186	—	470	566	1,948	0,202	$7,08 \cdot 10^{14}$
	b	$\cdot 10^{14}$	—	650	786	1,923	0,127	3,33
2 erhitzt	a	—	—	470	566	1,948	0,202	7,08
	b	—	—	650	717	1,923	0,046	0,54
3 belichtet	a	—	464	470	561	1,948	0,154	4,96
	b	—	$\cdot 10^{14}$	650	734	1,923	0,083	1,22

Die bestrahlte Fläche betrug 36 mm<sup>2</sup>.

abnehmender Temperatur. In Übereinstimmung hiermit steht auch die relative Beständigkeit der *b*-Bande, da ja die Erregungsfähigkeit der Kristalle bei tiefer Temperatur zuzunehmen pflegt.

Durch Erhitzen auf 120° wird die Anzahl der *F'*-Zentren auf ungefähr  $\frac{1}{3}$  herabgesetzt. Letzte Spalte in Tabelle IV, die Zahlen für Kurve 1b und 2b.

Die Einstrahlung von  $464 \cdot 10^{14}$  Lichtquanten bringt rund  $2,4 \cdot 10^{14}$  *F*-Zentren aus der *a*-Bande zum Verschwinden unter Neubildung von  $0,7 \cdot 10^{14}$  *F'*-Zentren. Ein Drittel der Elektronen wird also aus den *F*-Zentren auf dem Umweg über das *F'*-Zentrum abgelöst. Die Ausbeute ist bei dieser Einstrahlung besonders gering.

14. Zusammenfassung. Es wurden die Absorptionsspektren der Verfärbung bei Einstrahlung von Ultraviolett in das Eigenabsorptionsgebiet des Zirkons untersucht. Dabei wurden festgestellt 1. Gültigkeit des Bunsen-Roscoeschen Gesetzes, 2. zunehmende Wirksamkeit des eingestrahlten Lichtes mit abnehmender Wellenlänge, 3. die Absorptionsspektren des erhitzten und danach belichteten Kristalls. Es wird eine Deutungsmöglichkeit der Kurven durch Überlagerung von drei Absorptionsbanden gegeben, von denen angenommen wird, daß die langwelligste auf *F'*-Zentren und die Hauptbande auf *F*-Zentren zurückzuführen ist. Im letzten Abschnitt wird die Ausbeute an entstehenden und verschwindenden Farbzentren bei der Lichteinstrahlung betrachtet.

Es ist mir eine angenehme Pflicht, dem Institutsvorstand, Herrn Prof. Dr. H. Rose, für seine stete hilfsbereite Anteilnahme und die Erlaubnis zur Benutzung der reichen Institutsmittel meinen besten Dank zu sagen. Ferner bin auch ich der Deutschen Forschungsgemeinschaft

zu Dank verpflichtet für die Möglichkeit der Benutzung der Herrn Prof. Rose überlassenen Leihgaben.

#### Schrifttum.

1. Eppler, W. F., Neues Jb. Mineral., Geol., Paläont. (A) 55 (1927) 404.
2. Michel, H., und Prziбрам, K., Wiener Anz. 1925, 5. März.
3. Simon, W. G., Neues Jb. Min. (A) 61 (1930) 165.
4. Chudoba, K., und Dreisch, T., Zbl. Mineral., Geol., Paläont. (A) 65 (1936).
5. Simon, K., Neues Jb. Min. 26 (1908) 248.
6. Kohn, H., Neues Jb. Min. (A) 72 (1936) 156.
7. Eppler, W. F., Deutsche Goldschmiedeztg 1936, S. 531.
8. Smakula, A., Z. Physik 63 (1930) 763.
9. Smakula, A., Z. Physik 59 (1930) 603.
10. Smekal, A., Z. Physik 101 (1936) 664.
11. Prziбрам, K., Z. Physik 102 (1936) 331.
12. Lietz, I., Naturwiss. 25 (1937) 415.

Eingegangen den 6. Juli 1937.

# Über Röntgeninterferenzen an gestörten Gittern.

Von W. Boas in Zürich.

Berechnung von Integralintensität und Linienverbreiterung der Röntgeninterferenzen eines Gitters, bei dem periodisch ein Teil der Atome um einen bestimmten Betrag aus der Ruhelage verschoben ist. Die Intensitätsänderungen nach plastischer Deformation können auf diese Weise gedeutet werden. Die Diskussion der Linienbreite zeigt, daß die nach Verformung beobachteten Verbreiterungen wohl durch elastische Verspannungen größerer Bereiche des Gitters zu erklären sind.

Vor einiger Zeit ist darauf hingewiesen worden, daß die Störungen, die ein Kristall durch plastische Deformation erleidet, ungleichmäßig im Gitter verteilt sein müssen<sup>1)</sup>. Die maßgebenden Gründe hierfür waren:

1. Die Erhöhung der inneren Energie des Kristalls durch Deformation, die unter Annahme einer statistisch regellosen Verschiebung aller Atome aus ihren Gleichgewichtslagen berechnet wird, ist 20–30 mal größer als der experimentell bestimmte Energiezuwachs.

2. Die Abnahme der Intensität der Röntgenstrahlen mit der Ordnung der Interferenzen läßt sich nicht in der Form  $e^{-2L \cdot \Delta^2}$  darstellen, wie es bei ungeordneter Verschiebung aller Atome der Fall sein müßte.

Auch die Vorstellungen, die man von der Rekristallisation verformten Materials hat, weisen in dieser Richtung<sup>2)</sup>.

Als erster hat Dehlinger die Stabilität der inhomogenen Verzerrungen (»Verhakungen«) nachgewiesen<sup>3)</sup> und diese auch für die Verbreiterung der Debye-Scherrerlinien verantwortlich gemacht<sup>4)</sup>. An diese Arbeit, auf die wir unten ausführlich zu sprechen kommen, schließen sich die folgenden Überlegungen an. Sie mögen zur Aufklärung der früher gestellten Frage beitragen, ob die beobachteten Intensitätsänderungen durch inhomogene Deformationen erklärt werden können. Wir werden also zunächst die Röntgenintensitäten eines deformierten Gitters berechnen und sodann auf die Linienverbreiterung eingehen.

Der Rechnung legen wir folgendes Modell der Gitterstörungen zugrunde. Im Kristall sollen periodische Störungen von der in Fig. 1 dargestellten Art bestehen: von den  $r$  Atomen einer solchen Periode sei der Bruchteil  $p \cdot r$  in der Ruhelage geblieben (die Wärmebewegung lagert sich natürlich über alle hier behandelten Störungen), während  $(1-p) \cdot r$

1) Boas, W. Z. Kristallogr. **96** (1937) 214.

2) van Liempt, J. A. M., Z. anorg. allg. Chem. **195** (1934) 366; Rec. Trav. chim. Pays-Bas **53** (1934) 941.

3) Dehlinger, U., Ann. Physik **2** (1929) 749.

4) Dehlinger, U., Z. Kristallogr. **65** (1927) 615.

benachbarte Atome um den Bruchteil  $u$  des Atomabstandes  $a$ , also um  $u \cdot a$  verschoben sind. Im dreidimensionalen Gitter sind demnach quaderförmige Bezirke um den Betrag  $u \cdot a$  in einer bestimmten Richtung verschoben. Die Störamplitude  $u \cdot a$  wird nun nicht überall im Kristall denselben Wert besitzen. Es ist ja anzunehmen, daß bei einer Deformation Gebiete in der Nähe der Gleitflächen größere Störungen erlitten haben als beispielsweise Zonen zwischen den Translationsflächen. Und auch die Periode der Störung wird Schwankungen unterworfen sein. Doch wollen wir von diesen zunächst absehen und nur die Schwankungen der Störamplitude, die also innerhalb eines Bereiches konstant, aber von

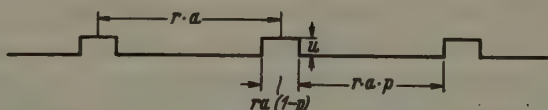


Fig. 1. Form der Gitterstörung.

Bezirk zu Bezirk verschieden sei, berücksichtigen. Dabei sei angenommen, daß sich die Störamplitude um einen wahrscheinlichsten Wert  $v \cdot a$  entsprechend einer Gauß-Kurve  $e^{-\left(\frac{u-v}{a}\right)^2}$  verteilt.

Eine solche Störung, bei der alle Atome eines Bezirkes um denselben Betrag verschoben sind, ist nicht stabil. An den Grenzen des deformierten Bereiches wird ein stetiger Übergang in das undeformierte Gebiet stattfinden, wie dies von Dehlinger gezeigt ist, der der Störung die Form eines Kosinusgesetzes gibt. Aber in unserem Fall der »rechteckigen« Störung wird die Rechnung so viel einfacher und durchsichtiger, daß wir darin die Berechtigung erblicken möchten, die Ergebnisse mitzuteilen. Wir werden unten den Einfluß der Form der Störung auf Intensität und Linienverbreiterung besprechen.

Es ist hier zu bemerken, daß noch zwei Fälle zu unterscheiden sind: Wenn man annimmt, daß der ganze Kristall trotz der Störungen ein kohärentes Gitter bildet, so ist die Gesamtstreuamplitude zu berechnen und aus dieser die Intensität. Nimmt man hingegen an, daß die Störungen sich so stark auswirken, daß gerade nur der Bereich einer Störungsperiode kohärent ist, so ist die Intensität einer solchen Periode zu berechnen; die Gesamtintensität ist dann  $2q$  mal größer, wenn das deformierte Material aus  $2q$  solcher Perioden besteht. Dieser Fall ist identisch mit dem eines Kristallpulvers, bei dem die Kristallitgröße gleich der Periodenlänge ist. Wir werden sehen, daß wegen der starken Kopplung der Atome im dreidimensionalen Gitter der erste Fall realisiert ist.



### I. Die Änderung der Intensitäten.

Wir führen die bei Intensitätsberechnungen von Röntgenstrahlen üblichen Bezeichnungen<sup>1)</sup> ein:

$a_1, a_2, a_3$  ein primitives Tripel von Gittertranslationen.

$x_1, x_2, x_3$  die darauf bezogenen Koordinaten der Atome.

$\mathfrak{h}$  der Vektor parallel zur Normalen der reflektierenden Ebene von der Länge  $|\mathfrak{h}| = 2 \cdot \sin \vartheta/2$ .

$h_1, h_2, h_3$  die Millerschen Indizes einer Netzebene.

$\vartheta$  der Ablenkungswinkel,  $\vartheta/2$  der Braggsche Glanzwinkel.

$\lambda$  die Wellenlänge des Röntgenstrahls.

$$A_i = \frac{2\pi}{\lambda} \cdot a_i \cdot \mathfrak{h}.$$

$2M_1, 2M_2, 2M_3$  die Zahl der Atome in der  $a_1, a_2, a_3$ -Richtung. Damit wird die gesamte reflektierte Amplitude, wenn wir von den langsam veränderlichen Atomform-, Temperatur- und Absorptionsfaktoren absehen, proportional zu

$$\sum_{2M_1} \sum_{2M_2} \sum_{2M_3} e^{i(A_1 x_1 + A_2 x_2 + A_3 x_3)}.$$

Beim undeformierten Gitter sind die auf die Achsen bezogenen Koordinaten  $x_1, x_2, x_3$  ganze Zahlen  $n_1, n_2, n_3$ . Im gestörten Teil, also z. B. bei der  $m$ . Periode für  $rm - \frac{1-p}{2} \cdot r < x_1 < rm + \frac{1-p}{2} \cdot r$  ist dagegen  $x_2 = n_2 + u$ . Für das Ergebnis der Rechnung ist diese Störung gleichwertig mit einer solchen, für die im betrachteten Störbereich  $x_1 = n_1 + u$  ist. Im Ausdruck für die gesamte reflektierte Amplitude bleiben also die von  $x_2$  und  $x_3$  herrührenden Glieder des dreifachen Produkts durch die Störung in der  $x_1$ -Richtung unberührt, und es genügt, die Streuamplitude der Atome in der  $x_1$ -Richtung zu berechnen. Für eine Störperiode beträgt diese

$$f = \sum_{rm - \frac{1-p}{2} \cdot r}^{rm + \frac{1-p}{2} \cdot r} e^{iA(n+u)} + \sum_{rm - \frac{1-p}{2} \cdot r}^{rm + \frac{1+p}{2} \cdot r} e^{iAn}.$$

Durch Summation der geometrischen Reihen erhält man:

$$f = e^{iA(rm-\frac{1}{2})} \cdot \left( e^{iAu} \cdot \frac{\sin A \frac{1-p}{2} \cdot r}{\sin \frac{A}{2}} + e^{iA \frac{r}{2}} \cdot \frac{\sin A \frac{p}{2} \cdot r}{\sin \frac{A}{2}} \right).$$

<sup>1)</sup> Z. B. v. Laue, M., Enzyklopädie d. math. Wiss. V 3, S. 457. Z. Kristallogr. 64 (1926) 115.

Die von uns gewählte Form der Störung ( $u$  ist im gestörten Bereich konstant) erlaubt die Durchführung dieser Summation. Diese ist in-  
dessen nicht möglich, wenn eine Kosinus-Form der Störung angenom-  
men wird; dann muß der Exponentialausdruck  $e^{iA \left( n + u \cdot \cos 2\pi \frac{n}{r} \right)}$  nach  
Besselfunktionen entwickelt werden<sup>1)</sup>, was die Rechnung erheblich un-  
übersichtlicher macht<sup>2)</sup>.

### a) Die einzelnen Störbereiche reflektieren inkohärent.

Wir erhalten die Intensität einer Störperiode, indem wir  $f$  mit seinem  
konjugiert komplexer Wert multiplizieren:

$$|f|^2 = \frac{1}{\sin^2 \frac{A}{2}} \cdot \left( \sin^2 A \frac{1-p}{2} r + \sin^2 A \frac{p}{2} r + 2 \sin A \frac{1-p}{2} r \cdot \sin A \frac{p}{2} r \cdot \cos A \left( u - \frac{r}{2} \right) \right).$$

Der Mittelwert der Intensität wird dann wegen der Schwankung von  $u$

$$\overline{|f|^2} = \frac{\int_{-\infty}^{+\infty} |f|^2 \cdot e^{-\left(\frac{u-v}{a}\right)^2} \cdot du}{\int_{-\infty}^{+\infty} e^{-\left(\frac{u-v}{a}\right)^2} \cdot du} = \frac{1}{\sin^2 \frac{A}{2}} \cdot \left( \sin^2 A \frac{1-p}{2} r + \sin^2 A \frac{p}{2} r \right. \\ \left. + 2 \cdot \sin A \frac{1-p}{2} r \cdot \sin A \frac{p}{2} r \cdot \frac{\int_{-\infty}^{+\infty} \cos A \left( u - \frac{r}{2} \right) \cdot e^{-\left(\frac{u-v}{a}\right)^2} du}{a \cdot \sqrt{\pi}} \right).$$

Nun ist

$$\int_{-\infty}^{+\infty} \cos A \left( u - \frac{r}{2} \right) \cdot e^{-\left(\frac{u-v}{a}\right)^2} \cdot du = a \sqrt{\pi} \cdot e^{-\frac{A^2 a^2}{4}} \cdot \cos A \left( v - \frac{r}{2} \right),$$

also die vom ganzen Kristall, der  $2q = 2M/r$  Störungsperioden enthält,  
gestreute Intensität:

$$F = \frac{2q}{\sin^2 \frac{A}{2}} \cdot \left( \sin^2 A \frac{1-p}{2} r + \sin^2 A \frac{p}{2} r \right. \\ \left. + 2 \sin A \frac{1-p}{2} r \cdot \sin A \frac{p}{2} r \cdot \cos A \left( v - \frac{r}{2} \right) \cdot e^{-\frac{A^2 a^2}{4}} \right).$$

Die Maxima dieser Interferenzfunktion  $F$  liegen bei  $A = 2\pi h$  ( $h = 0, 1, 2, \dots$ ) und besitzen die Größe

1) Es ist ja  $e^{ix \cdot \sin \tau} = \sum_{n=-\infty}^{+\infty} I_n(x) \cdot e^{in\tau}$ . Vgl. z. B. Courant-Hilbert I S. 392.

2) Dehlinger, U., Z. Kristallogr. 65 (1927) 615.

$$F_h = 2qr^2 \cdot [(1-p)^2 + p^2 + 2p(1-p) \cdot e^{-\pi^2 h^2 a^2} \cdot \cos 2\pi h v] \\ = 2Mr \cdot [1 - 2p(1-p)(1 - \cos 2\pi h v \cdot e^{-\pi^2 h^2 a^2})].$$

Da die Interferenzen nicht unendlich scharf sind und auch die Messungen stets die Intensität der Linie und ihrer Umgebung ergeben, berechnen wir die Integralintensität  $\int_{2\pi h - \pi}^{2\pi h + \pi} F \cdot dA$ ; hierbei liegt ein Maximum von  $F$  im Integrationsbereich. Es wird dann das Teilintegral

$$\int_{2\pi h - \pi}^{2\pi h + \pi} \frac{\sin^2 A \frac{p}{2} r}{\sin^2 \frac{A}{2}} dA = \int_{-\pi}^{+\pi} \frac{\sin^2 A \frac{p}{2} r}{\sin^2 \frac{A}{2}} dA = \int_{-\frac{p}{2} r \pi}^{+\frac{p}{2} r \pi} \frac{\sin^2 x}{\sin^2 \frac{x}{pr}} \cdot \frac{2dx}{pr}.$$

Da die Zahl der ungestörten Atome pro Periode  $p \cdot r$  groß ist, können wir wie v. Laue<sup>1)</sup> für das Integral schreiben:

$$\int_{-\infty}^{+\infty} \frac{\sin^2 x}{\left(\frac{x}{pr}\right)^2} \cdot \frac{2 \cdot dx}{pr} = 2pr \cdot \pi.$$

Entsprechend erhalten wir

$$\int_{-\pi}^{+\pi} \frac{\sin^2 A \frac{1-p}{2} r}{\sin^2 \frac{A}{2}} dA = 2(1-p)r \cdot \pi,$$

und das dritte Integral wird:

$$\int_{2\pi h - \pi}^{2\pi h + \pi} \frac{\sin A \frac{1-p}{2} r \cdot \sin A \frac{p}{2} r}{\sin^2 \frac{A}{2}} \cdot \cos A \left(v - \frac{r}{2}\right) \cdot e^{-\frac{A^2 a^2}{4}} \cdot dA = \int_{-\pi}^{+\pi} \frac{\sin A' \frac{1-p}{2} r \cdot \sin A' \frac{p}{2} r}{\sin^2 \frac{A'}{2}} \\ \cdot e^{-\frac{a^2}{4}(2\pi h + A')^2} \cdot (-1)^{hr} \cdot \cos(2\pi h + A') \left(v - \frac{r}{2}\right) \cdot dA'.$$

Der Quotient  $\frac{\sin A \frac{1-p}{2} r \cdot \sin A \frac{p}{2} r}{\sin^2 \frac{A}{2}}$  fällt von seinem Maximalwert schnell

ab, wenn sich  $A'$  von  $2\pi h$  entfernt. Wir nehmen daher  $e^{-\frac{a^2}{4}(2\pi h + A')^2}$  als so langsam veränderlich an, daß es im Bereich, in dem der Quotient

1) v. Laue, Enzyklopädie V 3, S. 473.

noch merklich ist, als konstant betrachtet werden kann. Aus dem Grunde des starken Abfalls dürfen wir auch wieder die Integrationsgrenzen von  $-\infty$  bis  $+\infty$  erstrecken. Damit wird das Integral gleich

$$e^{-\frac{\alpha^2}{4} 4\pi^2 h^2} \cdot \int_{-\infty}^{+\infty} \frac{\sin(1-p)x \cdot \sin px}{\left(\frac{x}{r}\right)^2} \cdot \cos\left(2\pi hv + \frac{2x}{r}\left(v - \frac{r}{2}\right)\right) \cdot \frac{2dx}{r}$$

$$= 2r \cdot e^{-\alpha^2 \pi^2 h^2} \cdot \int_{-\infty}^{+\infty} \frac{\sin(1-p)x \cdot \sin px}{x^2} \cdot \left(\cos 2\pi hv \cdot \cos \frac{2x}{r}\left(v - \frac{r}{2}\right) - \sin 2\pi hv \cdot \sin \frac{2x}{r}\left(v - \frac{r}{2}\right)\right) dx.$$

Das zweite Integral wird Null, da der Integrand eine ungerade Funktion von  $x$  ist; es bleibt also

$$2r \cdot e^{-\alpha^2 \pi^2 h^2} \cdot \cos 2\pi hv \cdot \int_{-\infty}^{+\infty} \frac{\sin(1-p)x \cdot \sin px}{x^2} \cdot \cos x\left(\frac{2v}{r} - 1\right) \cdot dx$$

$$= r \cdot e^{-\alpha^2 \pi^2 h^2} \cdot \cos 2\pi hv \cdot \int_{-\infty}^{+\infty} \frac{\sin px}{x^2} \cdot \left(\sin x\left(\frac{2v}{r} - p\right) + \sin x\left(2 - p - \frac{2v}{r}\right)\right) dx$$

$$= r \cdot e^{-\alpha^2 \pi^2 h^2} \cdot \cos 2\pi hv \cdot \pi \cdot \left(\frac{2v}{r} - p + p\right) = 2v\pi \cdot e^{-\alpha^2 \pi^2 h^2} \cdot \cos 2\pi hv.$$

Jetzt wird die Integralintensität

$$\int_{2\pi h - \pi}^{2\pi h + \pi} F \cdot dA = 4qr\pi \cdot \left((1-p) + p + 2 \cdot \frac{v}{r} \cdot e^{-\alpha^2 \pi^2 h^2} \cdot \cos 2\pi hv\right),$$

$F_i = 4M\pi$ , da der Term mit  $v/r$  neben 1 zu vernachlässigen ist.

Die Integralintensität ist also gleich der Intensität des ungestörten, als ganzes kohärent reflektierenden Gitters. Da experimentell Intensitätsabnahmen beobachtet werden, ist der Schluß zu ziehen, daß im deformierten Kristall die einzelnen Störperioden nicht inkohärent streuen, wie bei obiger Rechnung vorausgesetzt wurde<sup>1)</sup>. Die Störungen sind so klein im Vergleich zur Kopplung der Atome, daß die Kohärenz dadurch nicht gestört wird.

Bemerkt sei noch, daß im Gegensatz zur Integralintensität die Höhe der Interferenzmaxima  $F_h$  erheblich kleiner ist als die des ungestörten Gitters. Es wäre hier also eine starke Verbreiterung der Interferenzlinien zu erwarten, damit die unveränderte Integralintensität trotz der geringeren Höhe der Maxima erhalten wird.

1) In wie weit dies auch in der dynamischen Theorie der Röntgeninterferenzen richtig bleibt, kann nicht übersehen werden.



## b) Kohärente Streuung des gestörten Gitters.

## 1. Berechnung der Integralintensität.

Wegen der Schwankung von  $u$  im Gitter wird die mittlere Amplitude einer Störperiode

$$\begin{aligned} \bar{f} &= \frac{\int_{-\infty}^{+\infty} f \cdot e^{-\left(\frac{u-v}{a}\right)^2} du}{\int_{-\infty}^{+\infty} e^{-\left(\frac{u-v}{a}\right)^2} du} \\ &= e^{iA(rm - \frac{1}{2})} \cdot \left( \frac{\sin A \frac{1-p}{2} r}{\sin \frac{A}{2}} \cdot \frac{\int_{-\infty}^{+\infty} e^{iA u} e^{-\left(\frac{u-v}{a}\right)^2} du}{a \sqrt{\pi}} + e^{iA \frac{r}{2}} \cdot \frac{\sin A \frac{p}{2} r}{\sin \frac{A}{2}} \right) \\ &= e^{iA(rm - \frac{1}{2})} \cdot \left( e^{-\frac{A^2 a^2}{4}} \cdot e^{iA v} \cdot \frac{\sin A \frac{1-p}{2} r}{\sin \frac{A}{2}} + e^{iA \frac{r}{2}} \cdot \frac{\sin A \frac{p}{2} r}{\sin \frac{A}{2}} \right). \end{aligned}$$

Die Amplitude des gesamten gestörten Gitters wird dann

$$\sum_{m=-q}^{+q} \bar{f} = \frac{\sin A M}{\sin A \frac{r}{2}} \cdot e^{-i \frac{A}{2}(r+1)} \cdot \left( e^{-\frac{A^2 a^2}{4}} \cdot e^{iA v} \cdot \frac{\sin A \frac{1-p}{2} r}{\sin \frac{A}{2}} + e^{iA \frac{r}{2}} \cdot \frac{\sin A \frac{p}{2} r}{\sin \frac{A}{2}} \right)$$

da  $M = qr$  ist und sich  $\sum_{m=-q}^{+q} e^{iA r m}$  wie oben summieren läßt. Daraus ergibt sich die Intensität zu

$$\begin{aligned} F &= \frac{\sin^2 A M}{\sin^2 \frac{A}{2}} \cdot \left( \frac{\sin^2 A \frac{p}{2} r}{\sin^2 A \frac{r}{2}} + \frac{\sin^2 A \frac{1-p}{2} r}{\sin^2 A \frac{r}{2}} \cdot e^{-\frac{A^2 a^2}{2}} + 2 \cdot \frac{\sin A \frac{p}{2} r \cdot \sin A \frac{1-p}{2} r}{\sin^2 A \frac{r}{2}} \right. \\ &\quad \left. \cdot e^{-\frac{A^2 a^2}{4}} \cdot \cos A \left( v - \frac{r}{2} \right) \right). \end{aligned}$$

Die Hauptmaxima der Intensität liegen bei  $A = 2\pi h$  ( $h = 0, 1, 2, \dots$ ) wie beim ungestörten Gitter und besitzen die Größe

$$F_h = 4M^2 \cdot [p^2 + (1-p)^2 \cdot e^{-2\pi^2 h^2 a^2} + 2p(1-p) \cdot e^{-\pi^2 h^2 a^2} \cdot \cos 2\pi h v].$$

Die Integralintensität wird mit  $AM = x$  in derselben Näherung, die unter a) im Anschluß an v. Laue benutzt wurde:

$$\begin{aligned} F_i &= \int_{2\pi h - \pi}^{2\pi h + \pi} F \cdot dA = \int_{-\infty}^{+\infty} \frac{\sin^2 x}{\left(\frac{x}{2M}\right)^2} \cdot \left( p^2 + (1-p)^2 \cdot e^{-\frac{a^2}{2} \left(2\pi h + \frac{x}{M}\right)^2} \right. \\ &\quad \left. + (-1)^{hr} \cdot 2p(1-p) \cdot e^{-\frac{a^2}{4} \left(2\pi h + \frac{x}{M}\right)^2} \cdot \cos \left(2\pi h + \frac{x}{M}\right) \left(v - \frac{r}{2}\right) \right) \cdot \frac{dx}{M}. \end{aligned}$$

Ebenso wie oben können wir die im Vergleich mit  $\sin^2 x/x^2$  langsam veränderlichen Exponentialausdrücke vor die Integrale nehmen. Und da

$$(-1)^{hr} \cdot \int_{-\infty}^{+\infty} \frac{\sin^2 x}{x^2} \cdot \cos\left(2\pi h + \frac{x}{M}\right) \left(v - \frac{r}{2}\right) dx = \int_{-\infty}^{+\infty} \frac{\sin^2 x}{x^2} \cdot \cos 2\pi h v \cdot \cos \frac{x}{M} \left(v - \frac{r}{2}\right) \cdot dx$$

(das zweite Integral wird Null, weil der Integrand eine ungerade Funktion von  $x$  ist), wird dieses Integral gleich

$$\begin{aligned} \cos 2\pi h v \int_{-\infty}^{+\infty} \frac{\sin^2 x}{x^2} \cdot \left(2 \cos^2 \frac{x \left(v - \frac{r}{2}\right)}{2M} - 1\right) \cdot dx &= \cos 2\pi h v \cdot \left(4 \frac{2 - \frac{v - \frac{r}{2}}{2M}}{4} \pi - \pi\right) \\ &= \pi \cdot \cos 2\pi h v \cdot \left(1 - \frac{v - \frac{r}{2}}{2M}\right) \cong \pi \cdot \cos 2\pi h v. \end{aligned}$$

Somit wird schließlich die Integralintensität

$$F_i = 4M\pi \cdot [p^2 + (1-p)^2 \cdot e^{-2\pi^2 h^2 \alpha^2} + 2p(1-p) \cdot e^{-\pi^2 h^2 \alpha^2} \cdot \cos 2\pi h v].$$

Die wesentliche Voraussetzung bei der Herleitung dieses Resultats war, daß  $r$ ,  $rp$ ,  $r(1-p)$  und  $q$  große Zahlen im Vergleich zu 1 sind. Doch ist  $F_i$  von der Periode  $r$  der Störung und der Anzahl  $2q$  dieser Perioden unabhängig, es kommt nur auf die Gesamtzahl  $2M$  der Atome im Gitter an.

## 2. Diskussion.

Die Integralintensität hat für  $h=0$  den Wert des ungestörten Gitters  $4M\pi$ . Ist das ganze Gitter gestört ( $p=0$ ), so wird  $F_i = 4M\pi \cdot e^{-2\pi^2 h^2 \alpha^2}$ ; hier erfolgt der Abfall der Intensität mit steigender Ordnung  $h$  der Interferenzen wie bei der Wärmebewegung, und zwar ist er um so stärker, je größer die Breite  $\alpha$  der Verteilungskurve der  $u$  ist. Man sieht hieran die entscheidende Rolle, die die ungleichmäßige Verteilung der Störungen im Gitter für die Intensität spielt. Für sehr große  $h$  wird  $F_i = 4M\pi \cdot p^2$ , strebt also einem bestimmten Wert zu; es steht dies im Gegensatz zur Intensitätsabnahme durch Wärmebewegung, bei der die Intensität mit steigendem  $h$  asymptotisch nach Null geht.

Besonders einfach läßt sich der Fall übersehen, daß nur eine Stör-Amplitude  $u=v$  im Gitter vorhanden ist. Dann wird

$$F_i = 4M\pi \cdot [1 - 2p(1-p)(1 - \cos 2\pi h v)] \quad (\text{für } \alpha = 0).$$

In Fig. 2 ist für  $v = \frac{1}{4}$  die Integralintensität für die Fälle aufgezeichnet, daß 5% bzw. 10% der Atome des Gitters aus ihrer Ruhelage entfernt sind. Dies ist für  $\alpha = 0$  natürlich identisch mit der Verrückung von

95% bzw. 90% der Atome, da man ja bei Verrückung der Atome um den gleichen Betrag im ganzen Kristall die gestörten und ungestörten Teile miteinander vertauschen kann. Der maximale Intensitätsabfall liegt bei  $\cos 2\pi h v = -1$  (im gezeichneten Fall also bei  $2\pi h \cdot \frac{1}{4} = \pi$ ), und dort ist  $F_{i,\min} = 4M\pi(1-4p(1-p))$ . Für  $h > 1/2v$  steigt die Intensität wieder an. Dieser Wiederanstieg ist daraus verständlich, daß der Abstand der reflektierenden Netzebenen mit  $a/h$  kleiner wird. Für eine Netzebenenschar mit dem Abstand  $v \cdot a$  ist das Gitter also wieder unversehrt.

Dieselbe Diskussion, die eben für die Integralintensität  $F_i$  durchgeführt wurde, gilt auch für die Intensität der Hauptmaxima, da

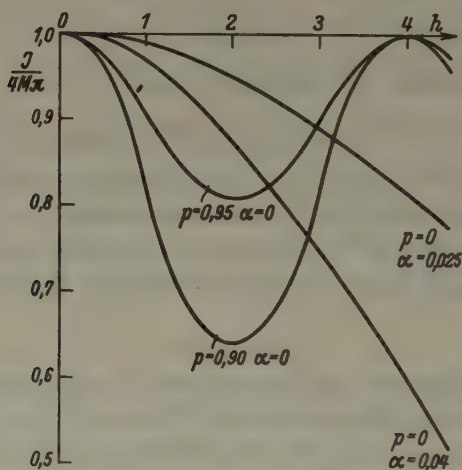


Fig. 2. Änderung der Integralintensität durch Gitterstörungen in Abhängigkeit von der Ordnung der Interferenzen.  $v = 1/4$ .

$F_h = \frac{M}{\pi} \cdot F_i$  ist. Besonders bemerkt sei nur der Fall sehr hoher Ordnungen der Interferenzen, für den  $F_h = 4M^2p^2$  wird. Es reflektieren also bei hohen Ordnungen ( $h$  groß) alle Atome, die in ihrer ursprünglichen Ruhelage geblieben sind, so, wie wenn sie ein zusammenhängendes ungestörtes Gitter bilden würden, während die verschobenen Atome nichts zum Hauptmaximum beitragen.

Aus Messung der Änderung der Intensität bei Deformation des Gitters ist die wahrscheinlichste Amplitude  $v$  der Störung, der Bruchteil  $p$  der ungestört gebliebenen Atome und die Verteilungsbreite  $\alpha$  der Stör-Amplitude zu bestimmen. Es scheint uns dies aus den bisher vorliegenden

den Messungen<sup>1)</sup> jedoch noch nicht möglich zu sein, da diese mit der photographischen Methode ausgeführt wurden, deren Genauigkeit für die Berechnung der drei Größen nicht ausreicht. Lediglich als Beispiel sei folgendes angegeben: wenn sich der Intensitätsabfall bei steigender Ordnung der Interferenz als regellose Verschiebung aller Atome um 4% des Atomabstands darstellen ließe, so könnte man ihn auch als geordnete Verschiebung von 15% der Atome um 6,8% des Atomabstands ( $\alpha = 0$ ) deuten. Beide Annahmen ergeben übereinstimmende Zahlen, die Meßwerte würden also durch beide Annahmen gleich gut wiedergegeben. Doch verdient die Darstellung durch die teilweise Deformation des Gitters wegen der geringeren Erhöhung der potentiellen Energie des gestörten Gitters den Vorzug; es ist hier nicht nur eine geringere Anzahl von Atomen aus der Ruhelage zu verschieben, sondern die Verschiebung dieser Atome in derselben Richtung benötigt auch weniger Energie als die regellose Verschiebung nach allen Richtungen. Der große Unterschied zwischen berechneter und gemessener Energieerhöhung dürfte also zum mindesten erheblich kleiner werden.

### 3. Einfluß der Form der Störung.

Wir wollen nun den Einfluß der Form der Gitterstörung auf das Ergebnis betrachten. Hierfür vergleichen wir zunächst die für die rechteckige Störung berechnete Integralintensität mit derjenigen, die unter Annahme einer Kosinusstörung erhalten wird<sup>2)</sup>.

Es ergeben sich dort für die Intensität Summen, in denen die einzelnen Glieder nur bei diskreten Werten von  $A$  merkliche Größe besitzen: Außer dem Hauptmaximum tritt eine Schar von Gittergeistern auf. Aus der von Dehlinger berechneten Intensität für eine Störperiode (Gl. 16 l. c.) erhält man für den Fall, daß die Amplitude der Kosinusstörung im ganzen Kristall den konstanten Wert  $u = v$  besitzt ( $\alpha = 0$ ), nach Summation über alle Störperioden des Gitters und nach Integration über den eine Linie und ihre Gittergeister umfassenden Bereich für die Integralintensität<sup>3)</sup>

$$4 M \pi \cdot [1 - 2 p (1 - p) (1 - J_0 (2 \pi h v))].$$

1) Brindley, G. W. u. Spiers, F. W., *Philos. Mag.* **20** (1935) 882 (*Cu, Ni*); Boas, W., *Z. Kristallogr.* **96** (1937) 214 (*Au*); Brill, R., *Z. Physik* **105** (1937) 378 (*Fe*).

2) Dehlinger, U., *Z. Kristallogr.* **65** (1927) 615. Vgl. auch Kayser, H., *Handb. d. Spektroskopie* **1** (1900) 438; v. Laue, M., *Enzyklopädie d. math. Wiss.* **V 3**, S. 392.

3) Man berücksichtige, daß  $\sum_{m=-\infty}^{+\infty} I_m^2(x) = 1$  (vgl. z. B. Whittaker-Watson,



$J_0(2\pi h\nu)$  ist die Besselfunktion nullter Ordnung vom Argument  $2\pi h\nu$ , die ja sehr ähnlich dem Kosinus verläuft<sup>1)</sup>).

Es ergibt sich also für die Integralintensität dieselbe Abhängigkeit wie bei der rechteckigen Störung, wenn wir dort den Kosinus durch die Besselfunktion nullter Ordnung vom gleichen Argument ersetzen. Die Integralintensität ist auf die Form der Störung nicht empfindlich. Auch bei der kosinusförmigen Störung fällt mit steigender Ordnung  $h$  der Interferenz die Intensität zuerst ab und steigt dann wieder an, allerdings nicht ganz bis auf den Wert des ungestörten Gitters. Und auch hier ist für den Fall, daß das ganze Gitter gestört ist ( $p = 0$ ), die Integralintensität gleich der des ungestörten Gitters.

Dies gilt unter der Annahme, daß alle Störungen von der gleichen Größe  $u = v$  seien. Bei der Kosinusstörung stößt nun die Rechnung mit einer Verteilungsfunktion für die  $u$ , wie wir sie oben bei rechteckiger Störung durchgeführt haben, auf Schwierigkeiten, weil man auf Integrale der Form  $\int_0^\infty e^{-x^2} \cdot I_m(x) \cdot dx$  kommt. Dehlinger erhält lösbare

Integrale mit einer Verteilungsfunktion  $\frac{1}{u} \cdot \sin \frac{\pi u}{2v}$ . Bei dieser sind die Störungen von der Amplitude Null, dem Maximum der Verteilungsfunktion, am häufigsten;  $2v$  gibt die Breite der Verteilung bis zur ersten Nullstelle. Bedenklich bei dieser Verteilungsfunktion, die allerdings durch die Möglichkeit, das Integral zu lösen, gleichsam vorgegeben war, scheint uns zu sein, daß auch große Amplituden  $u$  der Störung noch mit der Häufigkeit  $1/u$  vorkommen. Ferner erhält das Integral durch das Auftreten sehr großer Störungen einen merklichen Beitrag, und dieser spielt eine Rolle für die Intensität der Gittergeister, worauf wir bei Besprechung der Linienverbreiterung zurückkommen werden.

## II. Die Verbreiterung der Interferenzen.

Die Interferenzfunktion  $F$  besitzt außer den Hauptmaxima bei  $A = 2\pi h$  noch Nebenmaxima, wenn  $\sin^2 A \frac{r}{2} = 0$  ist, also für

$$A = 2\pi \frac{m}{r} = 2\pi h + 2\pi \frac{n}{r}, \quad (-r < n < +r).$$

<sup>1)</sup>Modern Analysis, Cambridge 1920, S. 379) und daß  $I_{-n}(x) = (-1)^n \cdot I_n(x)$ . Die Besselfunktionen sind als langsam veränderlich anzusehen im Vergleich zum Faktor, mit dem sie multipliziert sind.

1) Hengstenberg, J. u. Mark, H. (Z. Physik 61 [1930] 435) benutzen für die Deutung ihrer Messungen statt der Integralintensität die Intensität des Hauptmaximums, was aber dort wohl keinen wesentlichen Unterschied ergibt.

Die Höhe der Nebenmaxima beträgt ( $n \neq 0$ ):

$$F_n = 4 q^2 \cdot \frac{\sin^2 \pi n p}{\sin^2 \pi \frac{n}{r}} \cdot \left[ 1 + e^{-2 \pi^2 a^2 \frac{m^2}{r^2}} + 2 \cdot (-1)^{2m-1} \cdot e^{-\pi^2 a^2 \frac{m^2}{r^2}} \cdot \cos 2 \pi h v \right]$$

$$\cong 4 M^2 \cdot \frac{\sin^2 \pi n p}{n^2 \pi^2} \cdot [1 + e^{-2 \pi^2 a^2 h^2} - 2 \cdot e^{-\pi^2 a^2 h^2} \cdot \cos 2 \pi h v].$$

Diese Gittergeister liegen sehr nahe bei der Hauptlinie und können so eine symmetrische Verbreiterung der Interferenz vortäuschen. Als Linienbreite wird nach v. Laue<sup>1)</sup> die Breite einer Ersatzkurve definiert, die mit  $F$  in der Höhe des Hauptmaximums und in der Integralintensität übereinstimmt. Aus diesen beiden Bedingungen werden die beiden Konstanten der Ersatzfunktion  $C \cdot e^{-(A-2\pi h)^2 \cdot c^2}$  bestimmt, worin  $1/c$  die Breite der Kurve und damit der Linie ist. Es soll also  $F_h = C$  und

$$F_i = \int_{2\pi h - \pi}^{2\pi h + \pi} C \cdot e^{-(A-2\pi h)^2 \cdot c^2} \cdot dA = C \cdot \int_{-\infty}^{+\infty} e^{-x^2 c^2} \cdot dx = \frac{C}{c} \cdot \sqrt{\pi}$$

sein, woraus sich

$$c = \frac{F_h}{F_i} \cdot \sqrt{\pi}$$

ergibt. Die Breite  $1/c$  ist also durch das Verhältnis der Gesamtintensität zum Intensitätsmaximum bestimmt. Im Winkelmaß ist die Breite der Linie bei kubischen Kristallen

$$b = \frac{\lambda}{2a \cos \vartheta/2} \cdot \frac{1}{c}.$$

Für einen ungestörten Kristall ( $F_i = 4 M\pi$ ;  $F_h = 4 M^2$ ) wird  $= \frac{M}{\sqrt{\pi}}$  und somit die Linienbreite

$$b = \frac{\lambda}{2a \cdot \cos \vartheta/2} \cdot \frac{\sqrt{\pi}}{M} = \frac{0,9 \cdot \lambda}{a \cdot M \cdot \cos \vartheta/2}.$$

Derselbe Wert von  $c$  und damit der Linienbreite ergibt sich aber auch für das periodisch mit rechteckigen Störungen durchsetzte Gitter. Ein in dieser Weise gestörter Kristall zeigt also keine Linienverbreiterung. Es rührt dies eben daher, daß einer Abnahme der Intensität des Hauptmaximums eine entsprechende Abnahme der Integralintensität parallel geht. Die Intensität der Gittergeister nimmt so schnell ab, daß eine Linienverbreiterung nicht merkbar wird.

1) v. Laue, M., Z. Kristallogr. 64 (1926) 115.

Im Gegensatz zur Integralintensität wird nun die Linienverbreiterung von der Form der Störung wesentlich beeinflusst. Für die Kosinusstörung mit im ganzen Gitter konstanter Amplitude  $u = v$  ( $\alpha = 0$ ) wird die Höhe des Hauptmaximums<sup>1)</sup>  $4 M^2 \cdot [(1-p) \cdot I_0(2\pi h v) + p]^2$ , und daher mit dem oben angegebenen Wert der Integralintensität

$$c = \frac{M}{\sqrt{\pi}} \cdot \frac{[(1-p) \cdot I_0(2\pi h v) + p]^2}{1 - 2p(1-p)(1 - I_0(2\pi h v))}.$$

Für  $p = 0$  (Störung aller Atome) wird  $c = \frac{M}{\sqrt{\pi}} \cdot I_0^2(2\pi h v)$ . Hier würde für  $I_0 = 0$ , d. h. für  $2\pi h v = 2,405$  die Breite der Linie unendlich werden und für größere Ordnungen  $h$  der Interferenzen wieder abnehmen. Für  $p = 1/2$  wird  $c = \frac{M}{2 \cdot \sqrt{\pi}} (1 + I_0(2\pi h v))$ . Auch hier sieht man wieder denselben Gang der Linienbreite (proportional  $1/c$ ) mit der Ordnung der Interferenz: zuerst stetige Abnahme der Linienschärfe, bis die Linie stark verwaschen ist, dann stetige Zunahme der Schärfe<sup>2)</sup>. Der Grund für die Linienverbreiterung bei der Kosinusstörung ist der, daß hier die Integralintensität nicht proportional zur Intensität des Hauptmaximums abnimmt wie bei der rechteckigen Störung.

Man sieht den Unterschied auch durch Betrachtung der Intensität der Gittergeister. Diese liegen wie bei der rechteckigen Störung symmetrisch zum Hauptmaximum bei  $A = 2\pi h \pm 2\pi n/r$ , besitzen hier aber die Höhe  $F_n = 4 M^2 \cdot (1-p)^2 \cdot I_n^2(2\pi h v)$ , nehmen also bei gleichem, ausreichend großem Argument  $2\pi h v$  mit wachsender Ordnung  $n$  des

1) Dehlinger, U., l. c.

2) Dehlinger berechnet die Linienbreite, indem er die Ersatzkurve an die Interferenzfunktion im Hauptmaximum und in einem Nebenmaximum angleicht. Dann wird aber die Berechnung der Linienbreite davon beeinflusst, im wievielten Nebenmaximum die Angleichung der Ersatzkurve stattfindet. Für den Fall, daß die Amplitude  $u$  der Kosinusstörung nach einer Häufigkeitsfunktion verteilt ist, hängt die Intensität der Gittergeister und damit bei der Dehlingerschen Rechnung auch die Linienbreite von der Form dieser Häufigkeitsfunktion ab. Bei der dort benutzten Verteilungsfunktion  $\frac{1}{u} \cdot \sin \frac{\pi u}{2v}$ , gegen die wir oben unsere Bedenken geäußert haben, fällt die Intensität der Gittergeister mit  $1/u^2$  ab. Würde man als Häufigkeitsfunktion  $e^{-u/\alpha}$  benutzen ( $\int_0^\infty e^{-u \sin \gamma} \cdot I_k(u) \cdot du = e^{-k\gamma} \cdot \frac{1}{\cos \gamma}$ , nach

Whittaker-Watson S. 382.  $\alpha = \frac{1}{\sin \gamma}$  diejenige Amplitude, deren Häufigkeit  $e$  mal kleiner als die Amplitude Null ist), so würde die Linienbreite wesentlich anders werden.

Nebenmaximums anfangs zu und dann erst ab. Die rechteckige Störung kann man nun nach Fourier zusammensetzen aus Kosinusstörungen verschiedener »Wellenlänge«, und wir wollen jetzt zeigen, daß die Intensität der Gittergeister um so stärker abnimmt, je mehr Glieder der Fourierentwicklung wir berücksichtigen. Die Fourierreihe unserer teilweisen periodischen Störung mit rechteckiger Form lautet:

$$f(x) = u(1-p) + \sum_{k=1}^{\infty} b_k \cdot \cos k \frac{2\pi}{r} x, \text{ worin } b_k = \frac{2u}{\pi} \cdot \frac{\sin k(1-p)}{k}.$$

Die Streuamplitude des gestörten Gitters (der Atome in der  $x_1$ -Richtung) wird damit

$$\begin{aligned} \sum_{2M} e^{iAx} &= \sum_{2M} e^{iA(n+f(n))} \\ &= \sum_{2M} \left\{ e^{iA(n+u(1-p)) + iAb_1 \cdot \cos \frac{2\pi}{r} n + iAb_2 \cdot \cos \frac{4\pi}{r} n + iAb_3 \cdot \cos \frac{6\pi}{r} n + \dots} \right\} \\ &= \sum_{2M} \left\{ e^{iA(n+u(1-p))} \cdot \left[ I_0(Ab_1) + 2iI_1(Ab_1) \cdot \cos \frac{2\pi}{r} n - 2I_2(Ab_1) \right. \right. \\ &\quad \cdot \cos 2 \cdot \frac{2\pi}{r} n - \dots \left. \right] \cdot \left[ I_0(Ab_2) + 2iI_1(Ab_2) \cdot \cos \frac{4\pi}{r} n - 2I_2(Ab_2) \right. \\ &\quad \cdot \cos 2 \cdot \frac{4\pi}{r} n - \dots \left. \right] \cdot \left[ I_0(Ab_3) + 2iI_1(Ab_3) \cdot \cos \frac{6\pi}{r} n - 2I_2(Ab_3) \right. \\ &\quad \cdot \cos 2 \cdot \frac{6\pi}{r} n - \dots \left. \right] \cdot [\dots] \dots \left. \right\}. \end{aligned}$$

Nach gliedweiser Multiplikation der Reihen und Summation über alle Gitterpunkte ergibt sich die Streuamplitude des Gitters und daraus die Intensität. Ohne dies im einzelnen auszuführen, sieht man aber folgendes: Beim Multiplizieren entstehen Produkte von Besselfunktionen, die als Argument die Fourierkoeffizienten  $b_k$  enthalten. Die  $b_k$  nehmen aber mit  $1/k$  ab, daher nähern sich die Besselfunktionen  $I_n(Ab_k)$  immer mehr dem Wert Null, je größer  $k$  und  $n$  werden; lediglich  $I_0(Ab_k)$  nähert sich mit steigendem  $k$  dem Wert 1. Die Intensität der Gittergeister, die durch ein solches Produkt von Besselfunktionen gegeben ist, wird also immer kleiner, je mehr Besselfunktionen miteinander multipliziert sind, d. h. je mehr Glieder der Fourierreihe berücksichtigt sind. Nur das Hauptmaximum, dessen Intensität vom Produkt der Besselfunktionen nullter Ordnung abhängt, wird durch die  $I_0(Ab_k)$  bei wachsendem  $k$  immer weniger geschwächt.

Die Linien werden also wirklich immer schärfer, je mehr verschiedene »Wellenlängen« unsere Störung enthält. Dies ist durchaus in Analogie mit der bekannten Tatsache, daß bei Temperaturerhöhung des



Präparats keine Verbreiterung der Interferenzlinien auftritt. Die Temperaturbewegung der Atome wird ja durch Überlagerung der elastischen Wellen des Gitters beschrieben.

Zusammenfassend können wir über die Eigenschaften der durch periodische Gitterstörungen beliebiger Form verursachten Linienverbreiterung folgendes sagen:

1. Die Linienverbreiterung ist um so kleiner, je »komplizierter« die Gitterstörungen sind und je mehr Fourierglieder zu ihrer Darstellung benötigt werden.

2. Die Linienverbreiterung erfolgt symmetrisch zur Hauptlinie.

3. Mit steigender Ordnung der Interferenzen ändert sich die Linienbreite stetig.

Hierzu ist folgendes zu bemerken:

Zu 1. Es ist kaum anzunehmen, daß die durch plastische Verformung im Gitter entstehenden periodischen Störungen so einfacher Natur sind, daß zu ihrer Darstellung ein einziger Kosinus ausreicht. Bei Vorhandensein mehrerer, verschieden langer Störperioden wird die Linie aber wieder scharf.

Zu 2. Die Beobachtungen haben ergeben, daß die Interferenzlinien nicht nach beiden Seiten hin symmetrisch verbreitert werden<sup>1)</sup>.

Zu 3. Die Versuche zeigen, daß Linien mit fast gleichen Ablenkungswinkeln um stark verschiedene Beträge verbreitet werden<sup>1)2)</sup>.

Wir glauben daher, daß die nach Deformation von Kristallen beobachtete Linienverbreiterung nicht von periodischen Gitterstörungen herrührt. Die seinerzeit ausgesprochene Hoffnung<sup>3)</sup>, mit Hilfe einer Art von Gitterstörungen sowohl Intensitätsabnahme als auch Linienverbreiterung zu erklären, hat sich demnach nicht erfüllt.

### Zusammenfassung.

Die Änderung der Röntgenintensitäten durch plastische Deformation des Kristalls ist durch periodische Störungen eines Teils des Gitters zu erklären, wobei der Form der Störung kein wesentlicher Einfluß zukommt. Die potentielle Energie des Gitters erhöht sich bei dieser gleichmäßigen Verschiebung eines Teils der Atome aus ihrer Ruhelage um viel weniger als bei einer statistisch ungeordneten Verschiebung aller

1) Wood, W. A., Philos. Mag. 18 (1934) 495; 19 (1935) 219.

2) Wood, W. A., Nature 129 (1932) 760.

3) Boas, W., Z. Kristallogr. 96 (1937) 214.

Atome. Die große Diskrepanz zwischen der gemessenen und der mit Annahme der regellosen Verschiebung aller Atome berechneten Erhöhung der inneren Energie wird also erheblich kleiner.

Die nach plastischer Deformation auftretende Verbreiterung der Interferenzlinien ist mit periodischen Störungen des Gitters wohl nicht zu erklären. Die Linienverbreiterung dürfte zum wesentlichen Teil durch elastische Spannungen, die in größeren Bereichen des Gitters ( $\sim 0,5 \mu$ ) homogen sind, zustande kommen.

Herrn Professor Dr. P. Scherrer möchte ich für viele anregende Diskussionen und die Gastfreundschaft in seinem Institut herzlichst danken.

Eingegangen: 12. Juli 1937.

## The Regular Association of $KMnO_4$ and $KClO_3$ .

By H. E. Buckley, Manchester.

One of the writer's earlier publications (1) dealt with the changes which could be observed when potassium chlorate crystals were grown in the presence of a variety of ion-impurities. During the course of that work, an observation was made that this crystal and potassium permanganate readily formed parallel growths when grown from a solution saturated with respect to both. The description then given was to the effect that, on the large flat plates, characteristic of the growth of  $KClO_3$  crystals, the  $KMnO_4$  crystals deposited with their  $b$  axes parallel to the  $Y$  axis of the monoclinic plate. As this was not the subject matter of that work, the time spent on it was not great, in fact, only sufficient to identify the approximate nature of the parallel association. The more important allusions read as follows:—On p. 42, "If it were possible to have both structures occupying the same space at the same time, it would be seen that (110) and therefore (100) planes of the two crystals coincided." On p. 40, "(102<sup>1</sup>) is somewhat predominant, with very well-developed (001) faces. But the striking feature is that they are all oriented with their  $b$  axes parallel to the  $b$  (or  $Y$ ) axis of the large  $KClO_3$  plate. In this position, the (110) and (1 $\bar{1}$ 0) planes of both crystals practically coincide, the prism angles being  $76^\circ 56'$  for  $KMnO_4$  and  $76^\circ 13'$  for  $KClO_3$ ." Again, on p. 46, in the summary, "crystals of the latter are oriented on plates of the former with their  $Y$  axes coincident, the respective (110) planes also coinciding to within a few minutes." It will be seen that nowhere has the writer suggested that the (001) planes of the two crystals are parallel. As these early examples were all alike in consisting of {001} plates of  $KClO_3$  on which the crystals of  $KMnO_4$  had later deposited, it was necessary that the (001) face of  $KClO_3$  should loom rather large in the description and photograph. But, even if the descriptions given at that time were a little "sketchy", they leaves no doubt that the structural coincidences, in the writer's view were—(a) parallelism of the  $Y$  axes and, (b), a parallelism of either (110) or (100) faces. In a recent publication (2), however, H. Seifert quotes the above work as suggesting (001) parallelism. Seifert advances another alternative with the (001) planes parallel and the edge [110] of  $KClO_3$  parallel to the edge [210] of  $KMnO_4$ . He also gives lengthly reasons for the crystals adopting such a parallel arrangement, based on the accredited

1) Old nomenclature, as in Groth.

crystal structures of  $KClO_3$  and  $KMnO_4$  (3 and 4). Clearly, therefore, the subject requires further investigation. Seifert is probably correct in urging the improbability of the rule:  $-(001)_{Cl} \parallel (001)_{Mn}$ , and  $[010]_{Cl} \parallel [010]_{Mn}$ , though it is a pity he attributed such a view to the writer (H. E. B.). But what value may we set on his substituted rule:  $-(001)_{Cl} \parallel (001)_{Mn}$  and  $[110]_{Cl} \parallel [110]_{Mn}$ ? The writer has repeated the old experiments many times and has also grown the parallel growths by immersion of already formed plates of  $KClO_3$  in the mixed solution, and by placing drops of the mixed solution both on plates of  $KClO_3$  and on wellformed crystals of  $KMnO_4$ . To assist matters, in one instance,  $K_2SO_4$  was added to the mixed solution of  $KClO_3$  and  $KMnO_4$  in order to bring about the development of other facets on the crystals. In every one of several scores of parallel growths examined, and taken from all the different crops, there was a definite angle of about  $19\frac{1}{2}^\circ$  between the (001) face of the  $KMnO_4$  portion and the (001) of the  $KClO_3$  portion. The above-quoted law of Seifert was never found in a single instance.

### Description of Results.

While, from a mixed solution of  $KClO_3$  and  $KMnO_4$ , the commonest type of parallel growth is that where a number of small crystals of  $KMnO_4$  have set themselves in a much larger {001} plate of  $KClO_3$ , with their [010] zones at-least-approximately parallel, many examples will be found where the  $KMnO_4$  partners are as big as, and sometimes bigger than, the  $KClO_3$  portions (Fig. 1). When a little  $K_2SO_4$  has been added to bring out some other faces, the proportion of growths with large  $KMnO_4$  portions is even greater; it is easy to suppose in some of these cases that the  $KMnO_4$  crystals have formed prior to the  $KClO_3$  parts and this seems possible in view of the observation that, in a drop drying on a microscope slide, several parallel growths were found with a relatively large  $KMnO_4$  crystal underneath a plate of  $KClO_3$ ,

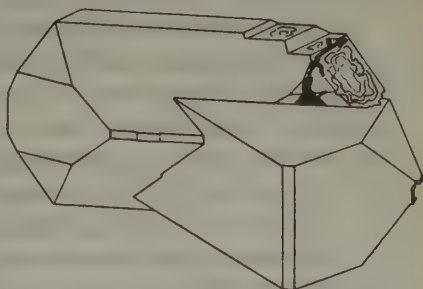


Fig. 1. The usual type of parallel growth of  $KMnO_4$  with  $KClO_3$  (see also IIa and IIb in photo).

the latter being tilted at an angle to the slide in consequence. In a solution which is growing crystals by evaporation at the surface, the area nearest the surface will naturally be most concentrated and the



parallel growths in these circumstances tend to form on the  $KClO_3$  plates near the surface; at least it was found they did this in preference to forming on large, clear plates of  $KClO_3$  grown elsewhere and dropped to the bottom of the mixed solution.

A careful inspection of a plate reveals the fact that neither (001) nor  $101^1$ , nor indeed any other important lattice plane, is parallel to the (001) surface of  $KClO_3$ , though all the  $KMnO_4$  crystals appear to be, to the eye at least, aligned with their  $b$  axes parallel to the  $Y$  axis of the  $KClO_3$  plate. When examined, mounted on a rotatable holder, with a source of light in front, it is seen that reflections occur in the following order:—(101) of  $KMnO_4$  ... (001) of  $KClO_3$  ... (001) of  $KMnO_4$ . As, on such a surface, there are a large number of crystals reflecting simultaneously at the same angle, the whole appears as a dark plate (of  $KClO_3$ ) studded with numerous reflections from the  $KMnO_4$  crystallites. These are, in the case of the 001 planes of  $KMnO_4$ , rectangular in outline while the reflections from the 101 faces of the small  $KMnO_4$  crystals are four-sided and resemble low isosceles triangles truncated at the apex. But another remarkable phenomenon, one which may easily explain why others have thought that there were 001 planes of  $KMnO_4$  parallel to the 001 plate of  $KClO_3$ , is that the reflection from the latter plane is also interrupted. Instead of the whole surface being uniformly illuminated, except where the  $KMnO_4$  crystals are resting, the  $KClO_3$ -001 surface has the typical appearance of a parallel dendritic structure. One might almost say that there were parallel growths of  $KClO_3$  on  $KClO_3$  as well as of  $KMnO_4$  on  $KClO_3$ . If the illumination be varied, this dendritic reflection will be seen for what it is, for it will appear transparent, in contrast to the opaque  $KMnO_4$  portions. Another thing which will become obvious is that when a set of reflections are emanating from the numerous surfaces, due to one orientation in the light beam of the  $KMnO_4$  crystallites, the shapes indicate that some of them proceed from a group of rectangular (001) faces while others proceed from a number of  $\perp(101)$  surfaces. It may then be enquired, why these dissimilar faces reflect at the same angle. (They are readily seen in plate 1.) The reasons are twofold. Firstly, quite large proportions of the  $KClO_3$  basal surface are in twinned position with respect to each other, the twin law being (001) so that many of the  $KMnO_4$  crystals, lying on what appears to be the same plane, are faced about. Again, the angle between the (001) face of  $KClO_3$  and that of  $KMnO_4$  is about  $19\frac{1}{2}^\circ$  so that the (001) plane of

1) The new indices for  $KMnO_4$ , based on the doubled  $a$  axis, will be used in this paper.

$KClO_3$  is, to not more than a few minutes of arc at the most, exactly midway between the (001) and (101) planes of  $KMnO_4$ . Consequently, if one of the  $KMnO_4$  crystallites were turned round, a movement equivalent to the twinning of the underlying  $KClO_3$  plate, a (101) plane would take up a position, for reflecting, exactly equivalent to the (001) planes of those  $KMnO_4$  crystals which preserve the original orientation. In order better to study the problem, a number of specimens were selected (not difficult to prepare) in which there were only two individuals, one crystal of  $KClO_3$  and one of  $KMnO_4$ . And in many of these cases, the  $KMnO_4$  crystal was as big as, or even bigger than, the  $KClO_3$  crystal. Both types of parallel growth, i. e. the complex and the simple, were set up and measured on the goniometer and, where necessary, a second circle was brought into play so that  $\Phi$  and  $\varrho$  readings for small deviations from the zone law could be registered.

In the case of the bigger plates of  $KClO_3$  studded with small crystals of  $KMnO_4$ , the readings were usually in two sets, close together in the field of view and corresponding to (001) and (101) reflections and usually overlapping, so that no good estimate of the correct setting on the cross-wires is possible. But with the single-crystal growths, much better readings are possible, though these are not consistent to less than  $\frac{1}{2}^\circ$  limits. However, the individual discrepancies between portions of a crystal of  $KMnO_4$  and its  $KClO_3$  partner in some given zone are no greater, often much less than the discrepancies found in two adjacent portions of the same (001) or (110) surface of  $KClO_3$ . The ascertained average angle between the two basal planes, of  $KClO_3$  and  $KMnO_4$  is  $19^\circ 6'$  and between (001) of  $KClO_3$  and (101) of  $KMnO_4$ ,  $20^\circ 1\frac{1}{2}'$  in the same direction of rotation. The sum of these two angles,  $39^\circ 7\frac{1}{2}'$  is in good agreement with  $39^\circ 9'$ , the accepted value in the literature (5) for (101)—(001) of  $KMnO_4$ . If it were to be assumed that the (001) plane of  $KClO_3$  exactly bisected the angle between the two cited faces of  $KMnO_4$ , the value would be  $19^\circ 35'$  but there appear to be no grounds for doing this. The earlier measurements showed, too, that the *HOL* zone of  $KMnO_4$  actually coincided, to an average extent of accuracy, with the *HOL* zone of  $KClO_3$ , i. e. the two *Y* (or *b*) axes coincide, as stated in the earlier paper. The crystals of both substances rarely showed the {100} form so that direct observation on this was not at first possible. By the addition of a quantity of  $K_2SO_4$  to the mixed saturated solution it was found possible to develop many other facets as extras and the (100) faces of both  $KClO_3$  and  $KMnO_4$  portions of the parallel growth were always present. It was thus possible to compare the reflection images of the two

faces. Not only does addition of  $K_2SO_4$  have this effect but when it is present, there is always a bigger proportion of the simpler parallel growths with one large crystal of each associated together. Measurements on these were identical with those on the specimens prepared earlier and in no solitary case was there ever found an example where the two crystals associated with their (001) faces parallel. In the writer's earlier description, the [010] zone-axes were given as parallel and the only question left open was whether the face-parallelism was that of the (110) and (240) faces (in which the [010] zones would only be approximately parallel) or that of the (100) faces of the two crystals.

Fig. 1 and Fig. II, *a* and *b* show one typical parallel association such as has provided most of the data in the present work. As, with the  $K_2SO_4$  added as an extra impurity, the  $KMnO_4$  crystals have the richest *HOL* zones, the *HOL* zone of  $KMnO_4$  was set up so as to correspond with the  $\varrho$  readings. The *HKO* zone of  $KMnO_4$  would then give the  $\Phi$  readings. The next stage is to ascertain what the deviations of the  $KClO_3$  reflections, if any, from this zone amount to; also how they are to be interpreted. It is well known that the law of zones is, with many crystals only approximate so that if two given images out of a number, reputedly in the same zone, were carefully adjusted, the other faces would give reflections whose images were to a greater or lesser extent out of this zone. With good crystals, the zone law, naturally, is more closely followed but even here, there are often individual deviations, of possibly an alarming extent, with odd faces. When crystals have grown so that one portion of the same crystal is only roughly parallel to another portion, deviations both from the average angles between faces and from the zones, may amount to several degrees. These are of the kind that Buerger has described as lineages. We are not concerned with their origin at the moment, but only that they exist. For when two crystals of different chemical nature join together during growth, it seems reasonable to suppose that the conditions they find are those fairly suited for the production of lineages and therefore some deviations from angular accuracy will be expected. If we find such deviations it will be useful to consider whether they may be attributed to lineage formation or to some deeper cause. The (001) and (100) faces of the associated  $KClO_3$  crystal yield good images which are never further out of the set zone than some of the  $KMnO_4$  images which theoretically *ought* to be in the zone. The (100) faces of the two crystals usually show discrepancies but these are not systematic, at least in the *HKO* zone. In this zone, which is the important one for deciding between the rival views of  $(100)_{Cl}-(100)_{Mn}$  or  $(110)_{Cl}-(240)_{Mn}$  coin-



vidence, the (100) images in the different specimens oscillate about each other. With crystals mounted in the same sense, the following are specimen  $\Phi$ -differences between (100)- $KClO_3$  and (100)- $KMnO_4$  ... 10', 50', 8', 0', 0', -1', -44', -50'. Lest it be thought that any of the foregoing readings point to a closer approximation of the (110)<sub>Cl</sub>-(210)<sub>Mn</sub> images it may be stated at once that the discrepancies in the latter were always greater than those between the (100) planes. If one pair of prism planes had been intended parallel, the divergence between the other pair of prism faces would have been much greater than the "parallel" pair.

This, too, was never observed. The deviations of one prism pair were generally of the same order as the other prism pair. All these observations lead to the inevitable conclusion that the two *HOL* zones, i. e. the *b* (or *Y*) axes, are parallel and all that remains is to trace the two parallel planes which are usually necessary with parallel growths. These will need to be planes in the *HOL* zone, with a strong bias in favour of (100). It has already been shown that the angle between the (001) planes on the two associated crystals is something over 19°. Now, if we take the (001) plane of the  $KMnO_4$  crystal as our zero point, the (001) plane of  $KClO_3$  will be 19° 6' inclined in the positive direction, in the *HOL* zone. Thus, the (100) face of  $KMnO_4$  will be in the same zone, 90° away and the (100) face of  $KClO_3$ , also in the same zone, will be inclined, to the (001) plane of  $KMnO_4$ , at an angle of 19° 6' +  $\beta$ , i. e. 19° 6' + 70° 18' or 89° 24'. On the assumption that the value, obtained by averaging, of 19° 6' is significant to a few minutes, this would leave an angle between the two (100) faces, in the common *HOL* zone, of 26'  $\pm$ . In order to decide upon the significance of the data, we must once more examine the reflections from the two (100) faces, this time in the *HOL* zone itself (i. e. the  $\rho$  readings).

The value 19° 6' must be examined too. The  $\rho$  readings were not much more systematic than the  $\Phi$  ones considered earlier. Here they are ... 73', 43', 43', (with (100)<sub>Cl</sub> nearer to (001)<sub>Mn</sub> than is (100)<sub>Mn</sub>), 0', 0', -1', -46', (100)<sub>Cl</sub> further).

These deviations are by no means outside the capabilities of such distorting influences as produce lineages. They are within the limits of vicinal differences found on crystals where great care has not been taken in the preparation. The presence of a number of examples where the deviation is practically nil is reassuring and inclines us to the opinion that a (100)-parallelism is at the root of the parallel association.

The fact that there is some tendency for the (100) plane of  $KClO_3$  to be nearer to the basal planes than is the (100) plane of  $KMnO_4$  is in



agreement with the low value,  $19^\circ 6'$  found for the angular displacement of the two basal planes from each other. In both cases, vicinal faces could readily effect the discrepancy. For in a monoclinic crystal, or even in an orthorhombic one, it is not necessary for the deviations to cancel out; they may occur systematically on one side of an important lattice plane. The more uniformly grown and slowly, the lesser, in general, are the vicinal deviations so that it may happen that one single measurement may, for this reason, be closer to the truth than an average of a large number. Of this character may be two actually observed angles of  $19^\circ 41'$ , the theoretically required one being  $19^\circ 42'$ .

Perhaps a more cogent argument can be supplied in favour of the (100) plane-coincidence by examining what other possibilities exist, in view of the present data. Firstly, assume that the angle  $19^\circ 6'$ , is inviolable. We have seen that no face outside the *HOL* zone is a serious candidate for consideration. Construct a gnomonic projection of  $KMnO_4$ , with (001) in the centre and superimpose a gnomonic projection of  $KClO_3$  with its basal plane at an angle of  $19^\circ 6'$  from the centre on the *X* axis. It is possible to subdivide the gnomonic cells to any desired extent and to produce them out as far as drawing space will allow. In this manner it is possible to make a rapid survey of likely coincidences between planes of the two structures. They are a poor lot. The following list appears to exhaust all the possibilities:—

(001) of $KMnO_4$ .....	no $KClO_3$ plane near
→ (001) of $KClO_3$ .....	no $KMnO_4$ " "
(101) of $KMnO_4$ .....	$4\frac{1}{2}^\circ$ to (103) of $KClO_3$
(503) of $KMnO_4$ .....	$\frac{1}{2}^\circ$ to (203) of $KClO_3$
(703) of $KMnO_4$ .....	$\frac{1}{2}^\circ$ to (401) of $KClO_3$
(502) of $KMnO_4$ .....	$4\frac{1}{2}^\circ$ to (401) of $KClO_3$
(301) of $KMnO_4$ .....	almost on (403) of $KClO_3$
(10.03) of $KMnO_4$ .....	almost on (302) of $KClO_3$
(11.03) of $KMnO_4$ .....	almost on (503) of $KClO_3$
(401) of $KMnO_4$ .....	$4\frac{1}{2}^\circ$ to (201) of $KClO_3$
(13.01) of $KMnO_4$ .....	almost on (201) of $KClO_3$

When we remember that several times, the (100) reflection images of  $KClO_3$  fell right on the  $\Phi$  zone of  $KMnO_4$ , showing these particular faces, at least, to be at  $90^\circ$  to the basal plane of  $KMnO_4$ , and in view of the poor alternatives supplied above, it seems most reasonable to suppose that the difference between the averaged angle for  $(001)_{KMnO_4}-(001)_{KClO_3}$ ; — $19^\circ 6'$ —and that theoretically needed to allow of (100) coincidence,

viz  $90^\circ - \beta$ , or  $19^\circ 42'$ , is due to the presence of vicinal faces on either the (001) plane of  $KClO_3$  or the (001) plane of  $KMnO_4$  or on both. Although the (001) planes of  $KClO_3$  were usually a little better than those of  $KMnO_4$  so that the angle  $\beta$  was usually reproduced to a very few minutes, it is probable that some part, if a lesser one, of the  $36'$  discrepancy is contributed by the basal plane of  $KClO_3$ . In one rather extreme example with the latter face, two different portions were over a degree out. Since the main bulk of the observations were taken, further work has been done, using fresh slips (on 001) of  $KClO_3$  dipped into the mixed solution, i. e. of such a composition that both  $KMnO_4$  and  $KClO_3$  would separate simultaneously. Then again, drops of this solution were allowed to crystallise rapidly. Finally, drops of the solution were placed on crystals of  $KMnO_4$  and of  $KClO_3$ . In *every* case, the same character of parallel growth was formed and is that described herein.

It would appear to be no exaggeration to state therefore, that the law of association is  $[010]_{Mn} \parallel [010]_{Cl}$  and  $(100)_{Mn} \parallel (100)_{Cl}$ .

If it had been found impossible to assign parallelism to any pair of faces on the two crystals, it might have been necessary to think out some new characteristic for parallel growth. Such a one might be evolved as follows. Some important plane (it would need to be on a complex ion rather than on one of "spherical" symmetry such as  $K$ ) would have an angle to the axes of the crystal which would need to be determined, i. e. it would not be one of the simple lattice planes.

Such, for example, might be one of the triangles of the  $MnO_4'$  tetrahedron. As the  $K$ 'ions associate themselves with these, say,  $MnO_4'$  ions. a crystal-structure with the known angles and properties of the given substance is built up. Suppose now that a row, or rows, of  $ClO_3'$  ions fall on the points usually occupied by the  $MnO_4'$  ions. Then, if the process can continue, the  $K$ 'ions will attach themselves to the resulting spaces between and around the new kinds of ion and a new structure with other angles and properties will form. And it does not seem absolutely necessary for the new alignment to be related to the old by anything more intimate than an angle which, as shown, will be the resultant of the tilts in their respective structures, of the two complex anions considered. Whether such a consideration is ultimately sound or not, practically all parallel growths, it has been possible to describe thoroughly, have a pair of faces in common as well as a zone axis. As an alternative to the idea of parallel (100) faces accepted here it does not seem to present any advantages.

Now a rather remarkable feature of this present case is that if we combine the zone-axis-parallelism of the two  $[010]$  zones with the face-

parallelism of (100), we see a third parallelism, viz that of the vertical axes. In other words, if  $[010]_{Mn} \parallel [010]_{Cl}$  and  $(100)_{Mn} \parallel (100)_{Cl}$ , then of necessity  $[001]_{Mn} \parallel [001]_{Cl}$ . As one zone axis only is needed to be parallel in the usual type of association, it is possible that this third kind is merely a coincidence and of no structural significance. On the other hand, the growths are formed with such great facility that this third parallelism may, after all, have some real part to play in the creation. Then it might be stated:

$$[010]_{Mn} \parallel [010]_{Cl}; [001]_{Mn} \parallel [001]_{Cl}; (100)_{Mn} \parallel (100)_{Cl}.$$

To conclude this section, Seifert has described a parallel growth of  $KMnO_4$  on a (110) surface of  $KClO_3$ . He finds  $[001]_{Mn} \parallel [001]_{Cl}$  and  $(210)_{Mn} \parallel (110)_{Cl}$ . Actually, in view of the foregoing, this rule of Seifert's is so near to the above apparently all-but universal rule (a  $\Phi$ -reading-difference of twenty-odd minutes), that one could almost conclude that his was an example of the former rule. The  $(110)_{Cl}$  and  $(210)_{Mn}$  planes are so close in angle that to the eye, they always look quite parallel.

#### Other possible types.

It has been stated with some truth that the association of  $KMnO_4$  with  $KClO_3$  invariably and with ease, takes on the character just described.

Among some hundreds of specimens, good and bad, looked at, there were large numbers of this type; large numbers again, though not so many, where the crystals were associated in the haphazard way they would adopt if the one simply fell on the other during growth, and on this account alone would have a face parallel to it (i. e. the two faces in contact at the time of meeting). Often there was not even this relationship. Among all these extras, a few seemed to be oriented in a special manner. Three of these will be described in short in the following account, though possibly only the first of these may be a real, if rare case.

The first of these doubtful cases is illustrated in the photograph, (Fig. IIc and Fig. 2). A  $KMnO_4$  crystal has its (101) plane lying snug in the (001) surface of the  $KClO_3$  plate. The fitting together is very good, as the photograph shows, the  $KMnO_4$  dovetailing perfectly into the  $KClO_3$ .

The under side of the specimen also yields two planes side by side so that two angular comparisons are possible. The zone axis  $[010]$  of  $KMnO_4$ , i. e. the  $b$  (or  $Y$ ) axis, seems to be parallel to the zone axis  $[1\bar{1}0]$ , i. e. the edge 110—001, of  $KClO_3$ . When the specimen was mounted so

that the  $[010]$  axis of  $KMnO_4$  is parallel to the rotation axis of the goniometer, the angles between  $HOL$  faces of  $KMnO_4$  being  $\varrho$  angles, there was a deviation of  $32'$  in the  $\varrho$  readings of  $001-KClO_3$  and  $\bar{1}01-KMnO_4$ , accompanied by a  $\Phi$  difference of  $23'$ . The  $\varrho$  readings of the  $110-KClO_3$  and  $101-KMnO_4$  images will be expected to differ, since the comparable angles are  $78^\circ 18'$  for  $\bar{1}01-101$  of  $KMnO_4$  and  $74^\circ 37'$  for  $001-110$  of  $KClO_3$ , a difference of  $3^\circ 41'$ . Here a difference of  $3^\circ 4'$  was found and this, added to the  $\varrho$ -reading difference of  $32'$  mentioned above, (since the  $KMnO_4$  image is further removed than the  $001-KClO_3$  image), gives an effective difference of  $3^\circ 36'$ . There ought not to be any  $\Phi$ -difference between the two faces if the two zones mentioned are strictly parallel.

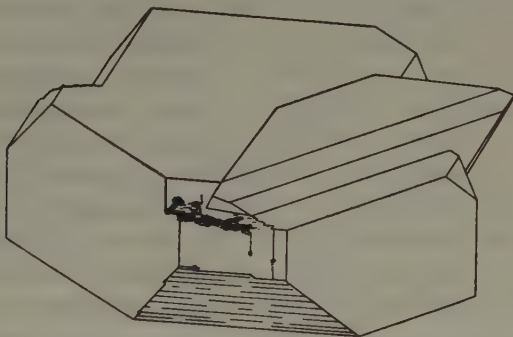


Fig. 2. Parallel association with  $\bar{1}01$  of  $KMnO_4$  parallel to and dovetailed into the  $001$  face of  $KClO_3$  (see IIc in photo).

Actually, the greatest deviation from the  $HOL$  zone of the  $KMnO_4$  portion was  $1^\circ 42'$ . The question is, whether this can be explained on the supposition that one or more of the planes used are vicinal. Only two specimens of this type were found so it may be left for further information.

Similar remarks apply, only a little more forcibly, to the next specimen, of which only one was definitely established. This is shown in the photograph (II d). The readings showed;  $-\bar{1}01_{Mn}-001_{Cl} = 1^\circ 38'$ . There is also a  $\Phi$ -deviation of just on  $2^\circ$ . If it were considered that these discrepancies could be explained away, the law would be, in this case,  $[010]_{Mn} \parallel [100]_{Cl}$  and  $(101)_{Mn} \parallel (001)_{Cl}$ . The chief objection to all these latter types is their rarity.

Yet another variety is shown in Fig. 3 and the photograph, II e. The strange feature of this is that, while the  $KMnO_4$  crystal has the  $(2\bar{1}0)$  face parallel to the  $\{001\}$  tablet of  $KClO_3$ , and an edge (the axis  $Z$ ) parallel to the  $X$  axis of the plate, it appears to be a completed crystal,



partly embedded in subsequently-deposited  $KClO_3$ . The edges formed by the contact of the two crystals are all parallel to some important edge on one or other of the two components. Thus, all the lines marked "b" are parallel; so are those marked "c" and "d" but "a", an edge limiting a step on the  $KClO_3$  surface, is not parallel to the edge "d", for all these rise at an angle to the plate, (the angle being that of  $100-2\bar{1}0$  on  $KMnO_4$ ). It is so obvious that the  $KMnO_4$  crystal here was fully developed in the embedded portion that it must either have fallen on a thin plate of  $KClO_3$  and the latter has then grown round it, or the  $KClO_3$  has started off as a parallel growth on the already formed surface of  $KMnO_4$ . If we mount the specimen so that the  $X$  axis of the plate corresponds to  $\Phi$  and the

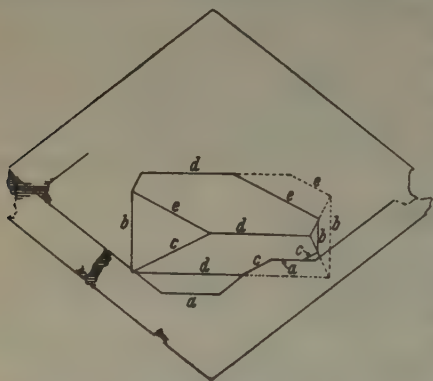


Fig. 3.  $KMnO_4$  with  $2\bar{1}0$  plane parallel to  $KClO_3$  plate (see IIe in photo).

face, the one parallel to this will appear to the eye as parallel to the main plate. Often, owing to the stepped nature of the plate when the crystal first fell on it, the parallelism is no closer than several degrees of arc. Here (II f), all angles were of the order,  $5-7^\circ$ . These kinds of association are usually easy to detect. There is as a rule no common edge and even when an edge can be found parallel, an angular deviation of several degrees at once incites suspicion.

#### Other remarks.

One or two other points are raised by statements of Seifert regarding work of the writer. It will be seen from the photographs in the present paper that the  $(001)$  planes of  $KMnO_4$  are always well developed. Although the  $(001)$  plane is often present on crystals of  $KMnO_4$  grown from pure solutions, they cannot be said to be well developed. There is a distinct

$Y$  axis to  $\rho$  readings, there are, between the  $(2\bar{1}0)$  plane of  $KMnO_4$  and the  $(001)$  plane of  $KClO_3$  the following;  $-\Phi \cdot \text{diff.} = 4^\circ 24'$  and  $\rho \cdot \text{diff.} = 0^\circ 47'$ . If this were an allowable case, the law would be  $[001]_{Mn} \parallel [100]_{Cl}$  and  $(2\bar{1}0)_{Mn} \parallel (001)_{Cl}$ .

Examples which are indubitably of a chance nature are shown in the last photograph (II f). The  $KMnO_4$  crystals have all, at some time, fallen on to the  $KClO_3$  plate and as they must rest on some already formed

improvement when  $KClO_3$  is added as an impurity. This was commented upon in an earlier work of the writer. In the present work, this ground has been carefully gone over again and there seems no ground for modifying the writer's previous description. If it erred it was in the direction of understatement. Seifert's remark to the contrary, therefore, may readily be tested by anyone. It has, all through the writer's works, been pointed out that slow or rapid growth may alter the appearance of modified growing crystals and this may possibly account for his findings.

In the paper on the Habit of  $KClO_3$  (1) crystals, it was put forward that the changes were probably caused by adsorption of the ions of impurity at the several crystal surfaces and that the  $MnO_4'$  ion seemed to be particularly efficient in this. Seifert criticises this view and shows, for this particular case, the improbability of such a thing happening. He gives no credit for the writer having himself, on other grounds, altered his views on this point. Thus, in the paper called "Oriented Inclusion of Impurities", published in this Journal in 1934 (6), it is shown on p. 253, and mentioned again in the summary of the paper, that habit-changes and inclusion of impurity may be two quite independent processes. Surface modification therefore may proceed without any inclusion of impurity. This point has been stressed in most of the writer's subsequent papers.

But, despite what has just been said, and Seifert's criticism notwithstanding, a recent observation, made before the proof stage of this paper, indicates that the inclusion of the  $MnO_4'$  ion in the  $KClO_3$  crystal is not "amorphous". Thus, it is well known that  $K_2MnO_4$  (potassium manganate) crystals must be grown in a strongly alkaline solution. As the  $KOH$  in the solution takes up  $CO_2$  from the atmosphere to form  $K_2CO_3$ , there is a tendency for the  $MnO_4''$  ion to change over to the  $MnO_4'$  ion. Hence if we put together saturated solutions of  $KClO_3$ ,  $K_2SO_4$  and  $K_2MnO_4$  (alk), there will soon be  $MnO_4'$  ions present and the vivid green of the manganate will be rendered dull. Now from this mixed solution,  $K_2SO_4$  crystals will separate, deeply tinted with the bluish green (in white light) of the  $MnO_4''$  ion, while simultaneously, the  $KClO_3$  crystals are tinted a rose colour. The  $K_2SO_4$  crystals have accepted some of the isomorphous  $MnO_4''$  ions and rejected the unrelated  $MnO_4'$  ions; in a similar way, the  $KClO_3$  crystals have accepted some  $MnO_4'$  ions while rejecting the  $MnO_4''$  ions, although these preponderate overwhelmingly. In the latter case, mere inclusion of mother-liquor in pores, etc., would have led to a dark greenish coloration.

### Summary.

I. From mixed saturated solutions of  $KClO_3$  and  $KMnO_4$ , parallel growths readily form. These are all of one nature, whether grown in the bulk of the solution, or from a drop placed on a glass slide, or from a drop placed on a  $KClO_3$  or  $KMnO_4$  surface.

II. Although the commonest type is that of a larger  $KClO_3$  plate containing a number of lesser  $KMnO_4$  crystals, in some, the two crystals are of about the same size. When  $K_2SO_4$  is added as an extra impurity, the two portions are more frequently of a size and the further development of other facets, in particular, the (100) planes of both  $KClO_3$  and  $KMnO_4$  helps in the investigation of their relationship.

III. The rule is:  $-[010]_{Mn} \parallel [010]_{Cl}$  and  $(100)_{Mn} \parallel (100)_{Cl}$ . It so happens from the geometry of the arrangement that there is a further parallelism, viz.  $[001]_{Mn} \parallel [001]_{Cl}$ .

IV. The (001) plane of  $KMnO_4$  was never found parallel to (001) of  $KClO_3$ , there being an angle of  $19\frac{1}{2}^\circ$  between them.

V. One or two other doubtful and rare types are discussed.

### Description of photographs.

Fig. I. A parallel growth of  $KMnO_4$  crystals on a large plate of  $KClO_3$ . The specimen has been photographed from the same position with the source of light in three different positions. The centre picture shows the interrupted or dendritic nature of the  $KClO_3$ —001 reflection. Top and bottom are the  $KMnO_4$  reflections.

Fig. II. a und b. Both these are different views of the same specimen, which consists of a large single-crystal of  $KMnO_4$ , attached to one of  $KClO_3$ . In IIb, there is a single source of light and the simultaneous reflections (so far as the eye can judge) of  $210_{Mn}$  and  $110_{Cl}$  are well shown. In IIa, two light sources are used. The one illuminates the  $10\bar{1}$  face of  $KMnO_4$  while the other, situated on the opposite side lights up the (001) face of the  $KClO_3$  crystal. It is significant, in view of Seifert's idea, that the (001) plane of  $KClO_3$  lights up alone. It is obviously not parallel to the (001) plane of  $KMnO_4$  which, in IIa and IIb, is normal to the paper and represented by an edge.

Fig. IIc. This is an example of the parallel growth where the  $10\bar{1}$  face of  $KMnO_4$  fits into the parallel (001) surface of  $KClO_3$ . Illumination is from one side and the simultaneous reflection of the

light is evident. The lower reflecting surface on the right is another extension of the (001) plane of  $KClO_3$ .

The dark parallel-sided band between is the (001) plane of  $KMnO_4$ .

Fig. II d. The  $KMnO_4$  is joined to the  $KClO_3$  with the 101 plane parallel to the (001) plane of  $KClO_3$  and the [010] zone (=  $b$  axis) of  $KMnO_4$  parallel to the  $X$  axis of the  $KClO_3$  plate.

Fig. II e. A large thin plate of  $KClO_3$  with a  $KMnO_4$  crystal adhering to it. The (210) plane of the  $KMnO_4$  crystal is parallel to the (001) plane of  $KClO_3$  and the  $Z$  axis of  $KMnO_4$  parallel to the  $X$  axis of  $KClO_3$ .

Fig. II f. This shows a large, rather irregularly shaped plate of  $KClO_3$  with a number of  $KMnO_4$  crystals which have fallen on it during growth. Most of their upper surfaces appear

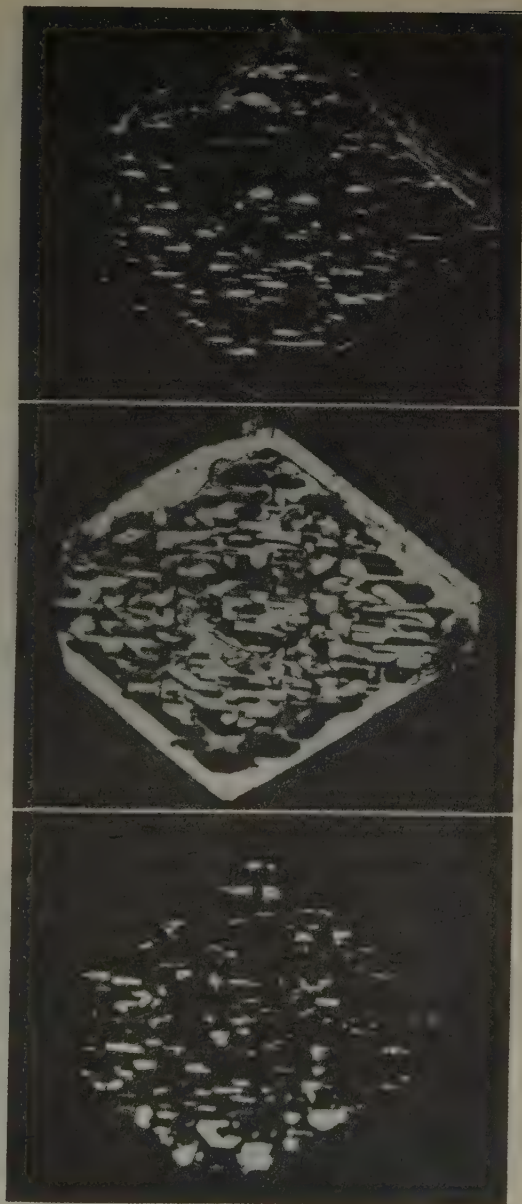
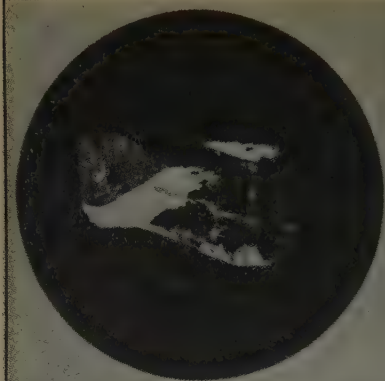


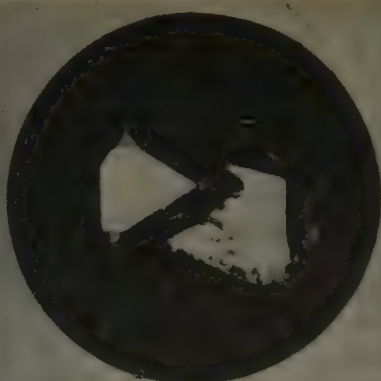
Fig. I.



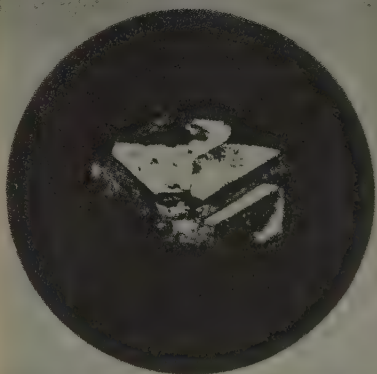
a



b



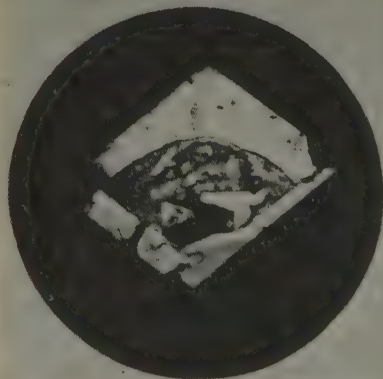
c



d



e



f



Fig. II.

to be parallel to the 001 plate of  $KClO_3$  but the parallelism is of the order of several degrees out. There are too, no common edges.

#### References.

1. Buckley, H. E., Z. Kristallogr. 82 (1932) 31.
2. Seifert, H., Z. Kristallogr. 96 (1937) 111.
3. Zachariasen, Z. Kristallogr. 71 (1929) 504.
4. Mooney, R. C. L., Philos. Mag. 37 (1931) 1306.
5. Groth's Chem. Kristallogr. 2, p. 169.
6. Buckley, H. E., Z. Kristallogr. 88 (1934) 248.

The Crystallography Department of the University of Manchester.  
Manchester, June 6th, 1937.

Received 23<sup>rd</sup> June 1937.

# Über den Ablauf polymorpher Umwandlungen bei Ammoniumnitrat, $NH_4NO_3$ <sup>1)</sup>.

Von R. Tiemeyer in Kiel.

## A. Einleitung.

Polymorphie ist ein vielseitiges physikalisch-chemisches und gittertheoretisches Problem, das schon seit langem mit den verschiedensten Methoden bearbeitet worden ist. Im Anwendungsbereich röntgenographischer Methoden sind in zahlreichen Fällen Strukturbestimmungen der Modifikationen durchgeführt und gelegentlich auftretende gittergeometrische Relationen verfolgt worden. Neuere Untersuchungen<sup>2)</sup> haben darüber hinaus ergeben, daß die Klärung von Zusammenhängen zwischen Gitterbeschaffenheit, Korngröße und Wachstumsvorgänge geeignet ist, die Lösung des Problems wesentlich zu fördern.

Eine Substanz mit vielen und verschiedenartigen Gitterumwandlungen ist das Ammoniumnitrat. Es bildet den Gegenstand der vorliegenden Arbeit. Geeignete Untersuchungsmethoden sind röntgenographische Verfahren. Von diesen wird speziell die Laue-Methode herangezogen, da sie Lagenmannigfaltigkeiten größerer und kleinerer Kristallpartikel in übersichtlicher Weise abbildet.

## B. Überblick über die Umwandlungsvorgänge bei Ammoniumnitrat.

In der Literatur sind von Ammoniumnitrat sechs Modifikationen beschrieben worden. Von ihnen sind fünf bei Atmosphärendruck stabil, eine bei höheren Drucken. Zahlreiche Untersuchungen bestimmten die Umwandlungstemperaturen, sowie weitere physikalische Konstanten<sup>3)</sup>. Die verschiedenen Kristallsysteme wurden auf optischem Wege ermittelt<sup>4)</sup>. Neuere röntgenographische Arbeiten<sup>5)</sup> bestimmten, soweit

1) Die vorliegende Arbeit soll einen experimentellen Beitrag zur Kenntnis des Ablaufs polymorpher Umwandlungen geben. In der jetzt veröffentlichten Form lagen die Untersuchungen schon vor etwa einem Jahr vor. Ihre Weiterführung war zunächst nicht möglich, da Verfasser mit Unterstützung der Deutschen Forschungsgemeinschaft andere Arbeiten durchführt.

2) Leonhardt, J., u. Borchert, W., *Naturwiss.* **24** (1936) 412.

3) Early a. Lowry, *J. chem. Soc. London* **115** (1919) 1387. — Bellatini und Finazzi, *Atti ist. Veneto* **69** (1909) 1151. — Behn, U., *Proc. Roy. Soc. London A* **80** (1908) 444. — Cohen und Kooy, *Z. physik. Chem.* **109** (1924) 81. — Cohen und Helder mann, *Z. physik. Chem.* **113** (1924) 145.

4) Wallerant, F., *Bull. Soc. franç. Minéral.* **28** (1905) 311. — Lehmann, O., *Z. Kristallogr.* **1** (1877) 106.

5) Hendricks, Posnjak und Kracek, *J. Amer. chem. Soc.* **54** (1932) 2766. — West, D., *J. Amer. chem. Soc.* **54** (1932) 2256.

dieses möglich war, ihre Strukturen. Eine Zusammenstellung der wichtigsten, bisher vorliegenden Ergebnisse ist in Tabelle I wiedergegeben. Auf die physikalisch-chemischen Daten ist nicht eingegangen worden, da sie mit den hier durchgeführten Untersuchungen nicht in unmittelbarem Zusammenhang stehen.

Tabelle I.

Modifikation	I	II	III	IV	V
Umwandlungstemperatur	125° (A)	84,5° (B)	32,5° (C)	—	16°
Kr.-System	Kubisch	Tetragonal	Rhombisch	Rhombisch	Hexagonal
Raumgruppe	$O_h^1$ (od. Untergr.)	$D_{2d}^3$ od. $C_{4v}^2$	$D_{2h}^3$	$D_{2h}^{13}$	?
Elementarabstände	$a = 4,40 \text{ \AA}$	$a = 5,74 \text{ \AA}$ $c = 5,00$	$a = 7,06 \text{ \AA}$ $b = 7,66$ $c = 5,88$	$a = 5,75 \text{ \AA}$ $b = 5,45$ $c = 4,96$	$a = 5,75 \text{ \AA}$ $c = 15,9$

Von besonderem Interesse ist eine metastabile Umwandlung, die bei etwa 50° stattfindet. Nach optischen Untersuchungen<sup>1)</sup> handelt es sich um eine Umwandlung  $II \rightleftharpoons IV$ , die jedoch nur dann sich einstellt, wenn das Kristallmaterial vor der Temperatursenkung die Umwandlungstemperatur  $I \rightleftharpoons II$  (125°) überschritten hatte. Ob es sich bei dieser Umwandlung tatsächlich um die Modifikationen II und IV handelt, oder ob man es mit neuen Modifikationen II' und IV' zu tun hat, ist noch ungeklärt. Röntgenographisch konnten keine Anhaltspunkte für eine Existenz der hypothetischen II'- und IV'-Strukturen gefunden werden.

### C. Versuchsmaterial und Versuchsanordnung.

Größere Einkristalle, die bei Untersuchungen nach der Laue-Methode erforderlich sind, wurden durch Umkristallisation aus wässriger Lösung hergestellt. Ausgangsmaterial war chemisch reines Ammoniumnitrat (Schering-Kahlbaum). Nur bei äußerst vorsichtigem Abdunsten des Lösungsmittels gelang es, einwandfreie Kristalle darzustellen. Sie waren gewöhnlich langprismatisch nach der *c*-Achse und zeigten {110} als Hauptform. Als Endflächen wurden die Formen {011} und {111} beobachtet.

Das gezüchtete Kristallmaterial wurde sorgfältig getrocknet und mehrere Wochen im Exsikkator gehalten, um noch anhaftendes Lösungsmittel zu entfernen. Des weiteren wurden die Kristalle vor der röntgenographischen Untersuchung mit einer dünnen Schicht von Zaponlack überzogen. Diese Vorkehrungen verfolgten den Zweck, das Material jeglicher Einwirkung von Feuchtigkeit zu entziehen, um einerseits ein Zerfließen der Kristalle während der Dauer der Versuche zu verhindern — Ammonium-

1) Bowen, N. L., J. phys. Chemistry 30 (1926) 721.



nitrat ist sehr hygroskopisch — und andererseits einen möglichen Feuchtigkeitseinfluß, der verschiedentlich als modifizierender Faktor bei polymorphen Umwandlungen angenommen wird, nach Möglichkeit auszuschalten.

Zur röntgenoptischen Analyse der Umwandlungsvorgänge werden Reihenuntersuchungen durchgeführt. Das Prinzip der Methode besteht darin, Veränderungen des Kristallmaterials innerhalb der verschiedenen Stabilitätsbereiche durch Röntgendiagramme, insbesondere Laue-Aufnahmen, festzuhalten. Während einer Versuchsreihe wird die Ausgangsorientierung des Einkristalls beibehalten. Die aufeinanderfolgenden Aufnahmen geben Hinweise für den Übergang einer Modifikation in die folgende, weiter erlauben sie Schlüsse auf Wachstums- und Rekristallisationsverhältnisse. Die Aufnahmetechnik und Darstellungsmethode — Laue-Aufnahmen bei höheren Temperaturen und Darstellung der Röntgenenergebnisse in Ablaufsdiagrammen — wurde am hiesigen Institut bei gleichen Untersuchungen entwickelt<sup>1)</sup>.

#### D. Röntgenographische Untersuchung der Umwandlungsvorgänge.

Ausgangspunkt der Untersuchungen ist in allen Fällen die rhombische Modifikation IV — Stabilitätsbereich von  $-16^{\circ}$  bis  $+32,5^{\circ}$ . Fig. 1 gibt das Laue-Diagramm dieser Modifikation bei Zimmertemperatur wieder. Sieht man von einer geringfügigen Fehlorientierung ab, so fällt der Primärstrahl mit dem Lot der Prismenfläche (110) zusammen. Das Diagramm zeigt die zu erwartende Symmetrie mit einer Symmetrieebene.

Die in den folgenden Abschnitten beschriebenen Umwandlungsabfolgen sind in den Zusammenstellungen I und II wiedergegeben. Das Verhalten des Versuchsmaterials in den verschiedenen Stabilitätsbereichen ist durch schematische Laue-Diagramme dargestellt. Einzelheiten zur Darstellungsmethode sind aus den Legenden der Figuren zu entnehmen.

##### a) Umwandlungsabfolge nach Temperaturerhöhung oberhalb Umwandlungspunkt C bei $32,5^{\circ}\text{C}$ .

Die rhombische Modifikation IV schlägt bei  $32,5^{\circ}$  in die rhombische Modifikation III um. Röntgenographisch äußert sich dieser Umschlag darin, daß oberhalb des Umwandlungspunktes C die Interferenzen der Modifikation IV vollkommen verschwunden sind, und ein neues Interferenzbild (Fig. 2) auftritt. Der Einkristall von IV ist in ein mehrkristal-

1) Borchert, W., Z. Kristallogr. 95 (1936) 28.

lines Aggregat von III übergegangen. Das Fehlen eines Asterismus<sup>1)</sup> läßt erkennen, daß die sehr feinkristalline Komponente nicht stark vertreten ist. Ob sie unmittelbar nach der Umwandlung vorherrschend war und spätere Rekristallisation zu einer Kornvergrößerung geführt hat, wie dieses bei anderen Umwandlungsvorgängen<sup>2)</sup> beobachtet wurde, geht aus dem Diagramm nicht hervor.

Bei Temperatursenkung schlägt das mehrkristalline Aggregat von III in ein vielkristallines von IV um. (Fig. 10 als Vergleichsdiagramm.) Im Röntgenogramm tritt an die Stelle der zahlreichen Interferenzpunkte ein Asterismusbild feinerer Kristallpartikel. Die festgestellte Umwandlungsabfolge ist in der Zusammenstellung I durch (1—C—2—C—6) wiedergegeben.

Nach dieser einfachen Umwandlungsabfolge wurde das Kristallmaterial mehrere Male auf Temperaturen oberhalb und unterhalb des Umwandlungspunktes C gebracht, um den Umwandlungspunkt »geschaukelt«. Fig. 3 gibt den Zustand des Materials bei 42° wieder. Ein Vergleich mit Fig. 2 der gleichen Modifikation läßt einen deutlichen Unterschied erkennen: Das Material ist durch den Versuchsablauf nach feinkristallinerem Korn hin verändert worden. Die gleiche Tendenz konnte auch innerhalb IV festgestellt werden.

Von Tammann und Boehme<sup>3)</sup> wurden optisch ähnliche Beobachtungen gemacht. Ihre Untersuchungen ergaben, daß nach der Umwandlung sowohl neue Korngrenzen, als auch eine Kornvermehrung auftritt. Cohen und Lieshout<sup>4)</sup> stellten bei Ammoniumnitrat am gleichen Umwandlungspunkt fest, daß der Übergang von einer Modifikation in die andere ohne merkliche Verzögerung vor sich geht, wenn man die Substanz einige Male über und unter Uwp. C erhitzt. Diese Erscheinung läßt sich in einfacher Weise durch die röntgenographischen Feststellungen deuten, speziell wenn man die Überlegungen von Leonhardt<sup>5)</sup> über das »Gleichgewicht« von freien und gebundenen Keimen beim Ablauf polymorpher Umwandlungen heranzieht.

1) In der Literatur ist verschiedentlich ein Unterschied zwischen »Radial-Diagramm« und Asterismusbild gemacht worden. Eine derartige Zweiteilung scheint jedoch nicht in allen Fällen angebracht, da unter geeigneten Abbildungsverhältnissen dieser Gegensatz nicht mehr besteht.

2) Borchert, W., loc. cit.

3) Tammann, G. und Boehme, W., Z. anorg. allg. Chem. **223** (1935) 365.

4) Cohen, E., und v. Lieshout, A., Z. physik. Chem. A **67** (1935) 173.

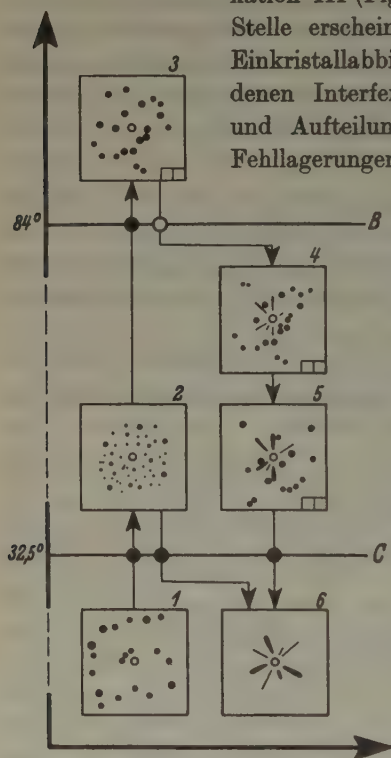
5) Leonhardt, J., Fortschr. Min. **21** (1937) 69.

b) Umwandlungsabfolge nach Temperaturerhöhung oberhalb Umwandlungspunkt  $B$  bei  $84,5^\circ \text{C}$ .

Wird die Temperatur gesteigert, so bleibt die rhombische Modifikation III bis etwa  $84^\circ$  stabil und schlägt oberhalb in die tetragonale Modifikation II um. Im Laue-Diagramm ist dieser Umschlag durch folgende Änderungen gekennzeichnet: Die zahlreichen Interferenzpunkte der Modifikation III (Fig. 2) treten nicht mehr auf, an ihrer Stelle erscheint ein Interferenzbild, das sich als Einkristallabbildung deuten läßt. Die verschiedenen Interferenzpunkte zeigen eine Aufspaltung und Aufteilung in Unterbezirke, die auf größere Fehllagerungen innerhalb des durchleuchteten Bezirks hinweisen. Der Kristall ist nicht ideal aufgebaut, sondern zeigt typischen Mosaikcharakter (Fig. 4) mit groben Gitterblöcken.

Wird nach der  $\text{III} \rightarrow \text{II}$ -Umwandlung die Temperatur unterhalb Wwp.  $B$  gesenkt, so treten in den Röntgendiagrammen neue Interferenzerscheinungen auf. Die Diagrammabfolge soll daher eingehender beschrieben werden.

1. Aufnahmetemperatur  $73^\circ$ .  
Das Diagramm ist in Fig. 5 wiedergegeben. Ein Vergleich mit Fig. 4 — Modifikation II, stabil oberhalb  $84^\circ$  — stellt fest, daß die Interferenzen von II auch bei dieser Aufnahmetemperatur auftreten. Die Gleichheit erstreckt sich sogar bis auf Einzelheiten innerhalb der Interferenzpunkte (Mosaikabbildung). In der vorhergehenden Fig. 4 nicht feststellbar sind einige neue Interferenzen. Sie sind in der Figur durch Pfeile gekennzeichnet. Neu ist weiter ein schwach ausgeprägter Asterismus.



Zusammenstellung I.  
(Erläuterungen hierzu siehe S. 398.)

2. Aufnahmetemperatur  $63^\circ$  (Fig. 6).  
Die Mehrzahl der in Fig. 5 vorhandenen Interferenzen ist verschwunden, zahlreiche neue treten auf. Eine Ausnahme bilden diejenigen Punkte,

die in Fig. 5 erstmalig festgestellt wurden. (Mit Pfeil bezeichnet.) Sie haben im Diagramm bei gleicher Belichtungszeit an Intensität zugenommen. Es verschwindet also das alte Diagramm zugunsten eines neuen. Außerdem tritt der Asterismus verstärkt auf.

### 3. Aufnahmetemperatur 55°.

Das Diagramm gibt alle unter 2. beschriebenen Einzelheiten wieder, Veränderungen lassen sich nicht feststellen. Das gleiche gilt für Aufnahmen, die bei 50°, 41° und 34° hergestellt wurden.

### 4. Aufnahmetemperatur 23°, unterhalb Uwp. C.

Das Kristallmaterial ist polykristallin umgeschlagen. Die Aufnahme ergibt ein neues Asterismusbild feiner Kristallpartikel. (Vgl. Fig. 10.)

Die Umwandlungsabfolge ist schematisch in I (3 — B — 4 — 5 — C — 6) dargestellt. Eine Deutung der aufgezeichneten Erscheinungen wird weiter unten gegeben.

Die Angaben in der Literatur über die  $\text{III} \rightleftharpoons \text{II}$ -Umwandlung sind außerordentlich schwankend. Verschiedene Forscher finden für diese Umwandlung Temperaturen, die sowohl bei Erhitzung, wie auch bei der Abkühlung nur wenig um 84° schwanken. Von anderer Seite wird dagegen auf größere Verzögerungserscheinungen hingewiesen, die bei Abkühlung sich einstellen. So beobachteten Early und Lowry<sup>1)</sup> bei der Aufstellung von Erhitzungs- und Abkühlungskurven, daß die Modifikation II eine starke Tendenz zur Unterkühlung zeigt. In vielen Fällen konnte das Salz bis 32° abgekühlt werden, ohne daß irgendwelche Anzeichen für eine Umwandlung ermittelt werden konnten. Es sei bemerkt, daß die unter B aufgeführte metastabile  $\text{II} \rightleftharpoons \text{IV}$ -Umwandlung bei etwa 50° auftritt. Es scheint mir jedoch zweifelhaft, ob man die von Early und Lowry ermittelte Umwandlung bei 32° mit dieser gleichsetzen kann, wie es von Bowen<sup>2)</sup> geschehen ist. Es wird sich hier wohl um zwei verschiedene Erscheinungen handeln. Hendricks, Posnjak und Kracek<sup>3)</sup>, die das polymorphe Verhalten von Ammoniumnitrat unter dem Erzmikroskop studierten, fanden für die  $\text{III} \rightleftharpoons \text{II}$ -Umwandlung ähnliche Verhältnisse. Wurde das Salz nicht oberhalb der  $\text{II} \rightleftharpoons \text{I}$ -Umwandlung bei 125° erhitzt, so traten bei nachfolgender Abkühlung Verzögerungserscheinungen auf. Eine Umwandlung wurde bei Temperaturen von 70—65° beobachtet.

Die von mir durchgeführten röntgenographischen Untersuchungen weisen gleichfalls auf stärkere Verzögerungserscheinungen hin: Vollständiger Gitterumschlag wurde bei einer Temperatur von 63° festgestellt.

1) Early und Lowry, J. chem. Soc. London **115** (1919) 1392.

2) Bowen, N. L., J. physik. Chem. **30** (1926) 721.

3) Hendricks, Posnjak und Kracek, J. Amer. chem. Soc. **54** (1932) 2766.



(Vgl. Werte von Hendricks, Posnjak und Kracek.) In dem Temperaturintervall von  $63^{\circ}$  bis zum Uwp. *B* wurden Erscheinungen beobachtet, die noch einer Deutung bedürfen. Unterhalb Uwp. *B* zeigt das Laue-Diagramm (Fig. 5) das vollständige Interferenzbild der Modifikation II und zusätzlich einige Interferenzen, die später nach vollständigem Umschlag in III bis zu einer Temperatur von  $32^{\circ}$  verfolgt werden konnten. Im Intervall von  $63$ — $84^{\circ}$  treten somit Modifikation II und III nebeneinander auf. Den Asterismus des Diagramms möchte ich auf feinkristallines Material der Modifikation III zurückführen. Die Umwandlung unterhalb Uwp. *B* erfolgt dann in der Art, daß Modifikation II nur zum Teil polykristallin nach III umschlägt. Innerhalb der umgeschlagenen Modifikation III setzt gleichzeitig Rekristallisation ein, so daß polykristalliner Zerfall und Rekristallisation gleichzeitig ablaufen und gewissermaßen miteinander »gekoppelt« sind. Der Vorgang »Polykristalliner Zerfall — Rekristallisation« erstreckt sich über ein größeres Temperaturintervall, seine Reaktionsgeschwindigkeit ist gering. Ob zwischen den abgebildeten Diagrammen noch Orientierungszusammenhänge bestehen, läßt sich nicht eindeutig feststellen.

c) Umwandlungsabfolge nach Temperaturerhöhung oberhalb Umwandlungspunkt *A* bei  $125^{\circ}\text{C}$ .

Die tetragonale Modifikation II schlägt oberhalb  $125^{\circ}$  in die kubische Modifikation I um. Röntgenaufnahmen oberhalb Uwp. *A* geben Interferenzbilder von Einkristallen, die teils starken Mosaikcharakter erkennen lassen, teils auf einen mehr idealen Aufbau hinweisen. Die Umwandlung II  $\rightarrow$  I erfolgt ohne große Verzögerungen, ebenso die I  $\rightarrow$  II Rückumwandlung bei nachfolgender Abkühlung. Ein Röntgenogramm der letzten Modifikation gibt ähnliche Verhältnisse wieder, wie sie bei der III  $\rightarrow$  II-Umwandlung beobachtet wurden. Es treten Einkristalle auf, die mosaikartigen Charakter zeigen (Fig. 7).

Wird die Temperatur weiter gesenkt, so findet unterhalb Uwp. *B* kein Umschlag II  $\rightarrow$  III statt. Das Interferenzbild von II bleibt erhalten und konnte durch Reihenaufnahmen bis zu einer Temperatur von  $55^{\circ}$  verfolgt werden. Eine Änderung trat in der folgenden Aufnahme bei etwa  $40^{\circ}$  ein. Es wurde darauf verzichtet, die zwischen diesen beiden Werten liegende Umwandlungstemperatur — im folgenden als Uwp. *X* bezeichnet — genau zu bestimmen, da in diesem Zusammenhang nur der Umwandlungsablauf interessiert.

Das Diagramm, welches unterhalb Uwp. *X* erhalten wurde, ist in Fig. 8 wiedergegeben. Vergleichen wir Fig. 7 und Fig. 8, so besteht weit-

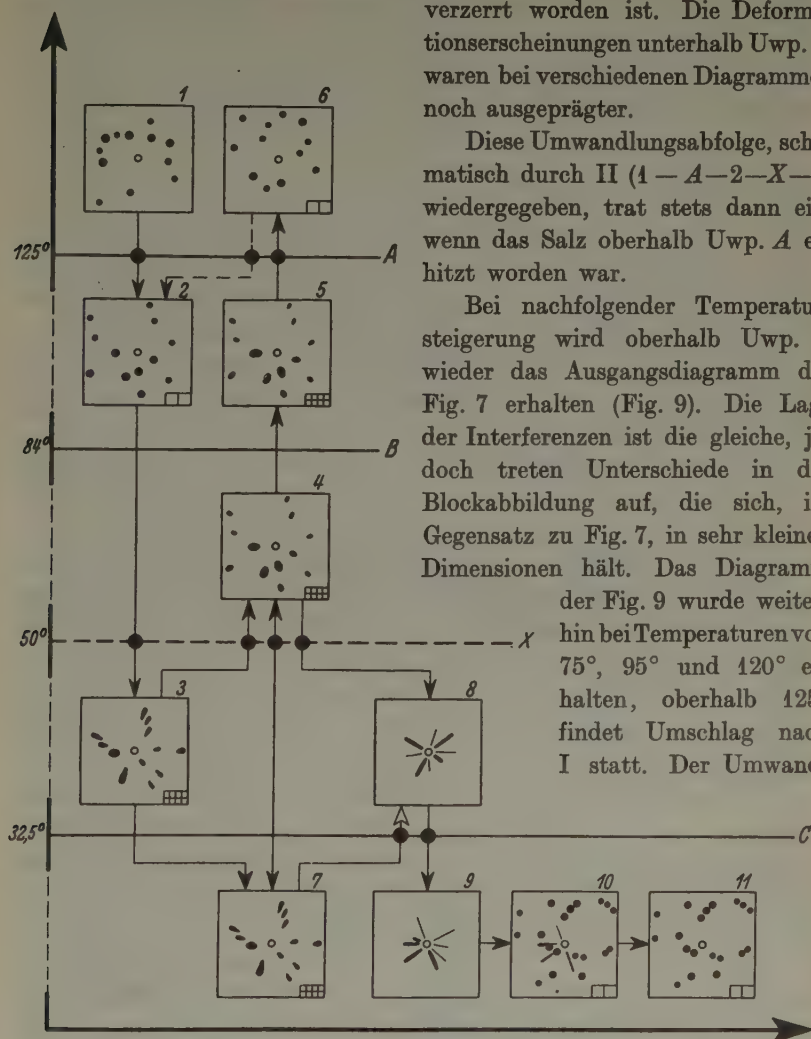
gehende Ähnlichkeit. Fig. 8 erweckt den Anschein, als ob es sich um die gleiche Abbildung des Diagramms in Fig. 7 handle, nur mit dem Unterschied, daß deren Interferenzbild durch irgendeine Gitterdeformation

verzerrt worden ist. Die Deformationserscheinungen unterhalb Uwp. X waren bei verschiedenen Diagrammen noch ausgeprägter.

Diese Umwandlungsabfolge, schematisch durch II (1—A—2—X—3) wiedergegeben, trat stets dann ein, wenn das Salz oberhalb Uwp. A erhitzt worden war.

Bei nachfolgender Temperatursteigerung wird oberhalb Uwp. X wieder das Ausgangsdiagramm der Fig. 7 erhalten (Fig. 9). Die Lage der Interferenzen ist die gleiche, jedoch treten Unterschiede in der Blockabbildung auf, die sich, im Gegensatz zu Fig. 7, in sehr kleinen Dimensionen hält. Das Diagramm

der Fig. 9 wurde weiterhin bei Temperaturen von 75°, 95° und 120° erhalten, oberhalb 125° findet Umschlag nach I statt. Der Umwand-



Zusammenstellung II. (Erläuterungen siehe S. 399.)

ungsverlauf ist durch die Abfolge II (3—X—4—5—A—6) gekennzeichnet.

Unterhalb Uwp. X wurde nach Abkühlung die gleiche Interferenzabbildung wie in Fig. 8 bis zu einer Temperatur von 48° erhalten (Parallel-

versuch). Bezeichnend für die Stabilität dieses Zustandes ist die Tatsache, daß nach Ablauf von 4 Wochen bei Wiederholung der Aufnahme keine Veränderungen im Diagramm bemerkt werden konnten. In Übereinstimmung mit den Anschauungen früherer Autoren darf man annehmen, daß im metastabilen Gebiet der Existenzbereich der Modifikation IV nach höheren Temperaturen erweitert ist.

Nach Ablauf von 4 Wochen wurde, von Stufe 7 (vorstehende Zusammenstellung II) ausgehend, versucht, die metastabile Umwandlung IV  $\rightarrow$  II zu wiederholen. Bei Temperaturanstieg tritt aber nunmehr an Uwp. X keine Umwandlung ein. Es ließ sich feststellen, daß schon bei dem unterhalb Uwp. X liegenden Uwp. C polykristalliner Umschlag erfolgt. Abfolge II (7—C—8—C—9). Das Material hat nach einer bestimmten Zeit die Fähigkeit, metastabil nach II umzuschlagen, verloren. In der Terminologie der Deformations- und Rekristallisationslehre ausgedrückt, kann man dieses »Altern« des Materials dem Prozeß der Kristallerholung an die Seite stellen. Eine gleiche Wirkung kann durch wiederholte Umwandlung II  $\rightleftharpoons$  IV erzielt werden.

Aus den bisher beschriebenen Untersuchungen ergibt sich folgender Befund: Wird die kubische Modifikation I abgekühlt, so findet bei Uwp. A ein Umschlag nach Modifikation II statt. Diese Modifikation erweist sich bei weiterer Abkühlung bis zu einem Uwp. X, der zwischen 40 und 55° gefunden wurde, als stabil. Unterhalb Uwp. X ergibt das Röntgenogramm Verhältnisse, die auf eine Existenz der Modifikation IV hinweisen. Umwandlungen II  $\rightleftharpoons$  IV sind möglich, doch ist ihre Anzahl begrenzt. (Einfluß von Zeit und Anzahl der Umwandlungen).

Es ist wohl angebracht, hier auf die Ergebnisse früherer Untersuchungen näher einzugehen. Bei physikalisch-chemischen Untersuchungen wurden von Behn<sup>1)</sup> ähnlich ablaufende Umwandlungsverhältnisse festgestellt. Spätere Untersuchungen von Bowen<sup>2)</sup> bestätigten diese. Bowen untersuchte den Umwandlungsablauf mittels optischer Methoden unter dem Erhitzungsmikroskop. Als Umwandlungspunkt — Uwp. X — wird von ihm eine Temperatur von 50° angegeben. Nach seinen Angaben handelt es sich um eine metastabile Umwandlung II  $\rightleftharpoons$  IV. Eine gleiche Umwandlung wurde von Tammann<sup>3)</sup> und Bridgman<sup>4)</sup> bei höheren Drucken ermittelt. Eine Extrapolation der von ihnen ermittelten Werte auf 1 Atm. ergibt für Uwp. X Temperaturen von 45 bzw. 50°. Neuere

1) Behn, U., Proc. Roy. Soc. 80 (1926) 449.

2) Bowen, N. L., loc. cit.

3) Tammann, G., Kristallisieren und Schmelzen, Leipzig. (1903) 299.

4) Bridgman, P. W., Proc. Amer. Acad. Arts. Sci. 51 (1916) 605.

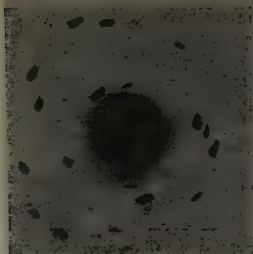


Fig. 1.

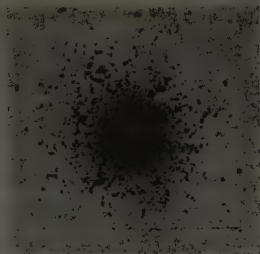


Fig. 2.

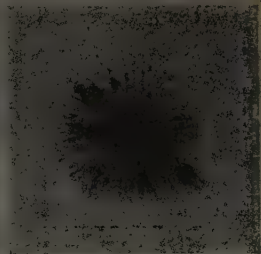


Fig. 3.

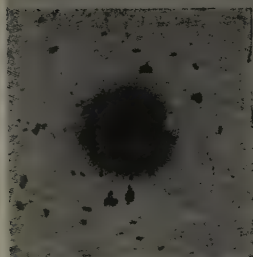


Fig. 4.

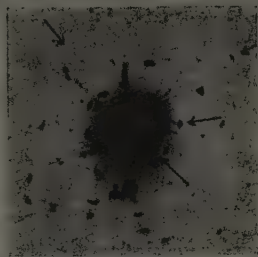


Fig. 5.

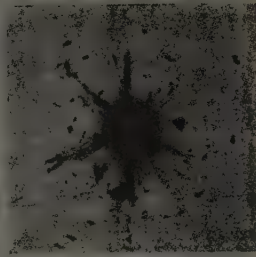


Fig. 6.

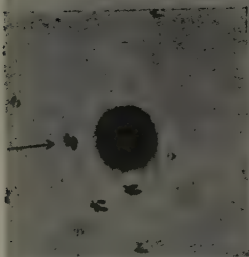


Fig. 7.

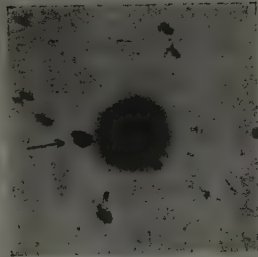


Fig. 8.

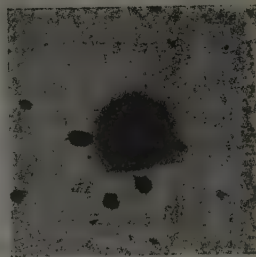


Fig. 9.

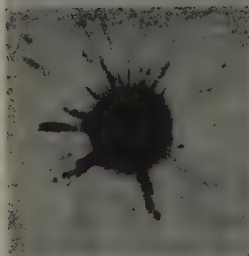


Fig. 10.

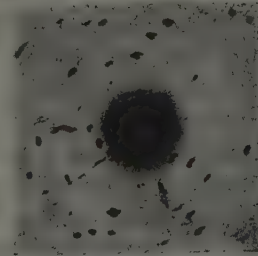


Fig. 11.

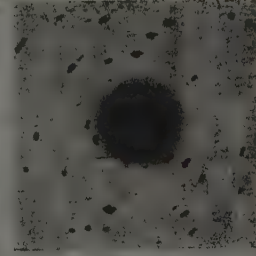


Fig. 12.

(Figurenerläuterungen siehe S. 399).



optische Untersuchungen von Hendricks, Posnjak und Kracek<sup>1)</sup> bestimmen eine Umwandlungstemperatur von 45—52°. Für die Transformation werden von ihnen weiter folgende Einzelheiten festgelegt: »Ist das Kristallmaterial sehr dünn und gut getrocknet, so findet Einkristallumwandlung statt. Sie geht sehr schnell mit einer kaum bemerkbaren Änderung in der Orientierung und der Doppelbrechung vor sich. Ist das Kristallmaterial dagegen dicker als vorher und nicht vollkommen trocken, so schreitet die Umwandlung durch einen Wachstumsvorgang weiter.«

Die Röntgenbeobachtungen erlauben es, die Umwandlungserscheinungen an Uwp. X genauer festzulegen, als es bisher möglich war. Die Umwandlung drückt sich im Laue-Photogramm in ganz ähnlicher Weise aus, wie eine Deformation oder innere Verspannung des Ausgangskristalls von II. Hier einfach von einer Einkristallumwandlung (ähnlich  $\alpha$ — $\beta$  Quarz) zu sprechen, wie die amerikanischen Forscher, ist nicht ganz zutreffend. Vielmehr vollzieht sich die Transformation offenbar in der Weise, daß der große Kristall sich in kleine Gitterbezirke (Blöcke) auflöst, die in sich gleichartig, aber selbständig den Gitterumschlag vollziehen. Die Untersuchungen machen es wahrscheinlich, daß diese Umwandlung an Blöcke einer bestimmten Größenordnung gebunden ist, so daß stets größere Blöcke in kleinere zerfallen müssen. Nach Berechnung des durchleuchteten Bezirkes und einem Vergleich der Blockabbildung in den Diagrammen vor und nach der Umwandlung ließ sich als Grenzwert für die Blockkante eine Länge von  $10^{-4}$  cm bestimmen. Es kann sich natürlich nur um einen groben Näherungswert handeln.

In den Diagrammen Fig. 7 und 8 tritt eine sehr intensive Interferenz — mit Pfeil bezeichnet — an der gleichen Stelle auf. Es ergibt sich danach, daß die Gitter der Modifikationen II und IV eine gemeinsame Richtung besitzen, die bei der Umwandlung erhalten bleibt. Um diese zu bestimmen, wurden die Diagramme ausgewertet. Da bei den Aufnahmen die Kristallorientierung unbekannt ist, wurde die von Leonhardt<sup>2)</sup> angegebene Methode zur Indizierung herangezogen. Eine gute Übereinstimmung der Winkelabfolgen in den verschiedenen Zonen ergab sich bei einer Indizierung, bei der für die genannte Interferenz sowohl in Diagramm 7, wie auch in Diagramm 8 das Symbol (001) in die Berechnung eingesetzt wurde. Die gemeinsame Gitterrichtung wäre demnach [001]. Um in dieser Hinsicht das Transformationsgesetz endgültig zu formulieren, wäre natürlich eine größere Anzahl von Beobachtungen erforderlich.

1) Hendricks, Posnjak und Kracek, loc. cit.

2) Leonhardt, J., Neues Jb. Mineral. 58 A. (1928) 153.

### E. Metastabile Umwandlung und Rekristallisation.

Die metastabile Umwandlung II  $\rightleftharpoons$  IV kann nicht, wie schon erwähnt, beliebig oft durch Temperaturänderung wiederholt werden. Nach mehrmaligem Hin- und Herpendeln schlägt das Material polykristallin um (Fig. 3 als Vergleichsdiagramm). Dieser Vorgang findet sowohl oberhalb, als auch unterhalb Uwp. X statt. Es wurde ebenfalls beobachtet, daß bei Temperatursenkung zunächst noch die Modifikation IV auftreten kann, die dann bei weiterer Abkühlung polykristallin umschlägt. Das feinkristalline Material ist in allen Fällen die in diesem Temperaturbereich stabile Modifikation III.

Die rhombische Modifikation III geht unterhalb Umwandlungspunkt C in die rhombische Modifikation IV über. Abfolge II (4 — X — 8 — C — 9). Der Umschlag nach IV erfolgt polykristallin (Fig. 10). Bei Wiederholung dieser Aufnahme nach etwa 20 Stunden wurde ein neues Diagramm mit deutlicher Punktabbildung erhalten (Fig. 11). Das feinkristalline Material der Modifikation IV ist rekristallisiert. Der Rekristallisationsvorgang ist in Fig. 12 beendet, die letzten Reste der feinen Kristallpartikel sind an den Einkristall angelagert.

Dieser Befund steht im Gegensatz zu dem in I (2 — C — 6) abgebildeten Umwandlungsablauf, dessen letzte Stufe bei gleichen Aufnahmezeiten eine polykristalline Modifikation IV darstellt.

Es ließ sich eindeutig feststellen, daß innerhalb der feinkristallinen Modifikation IV nur dann stärkere Rekristallisationseffekte auftreten, wenn das Material durch die metastabile Umwandlung gegangen war. Die Untersuchungen wurden stets etwa 20 Stunden nach erfolgter III  $\rightarrow$  IV-Umwandlung vorgenommen.

Das erhöhte Rekristallisationsvermögen innerhalb IV ist auf innere Spannungen zurückzuführen, die durch die metastabile Umwandlung in das Material getragen werden. Um die Art der Spannungen näher zu definieren, wurde ein Einkristall von IV mechanisch deformiert und durch die Umwandlungsabfolge I (1 — C — 2 — C — 6) gebracht. 20 Stunden nach Umwandlung III  $\rightarrow$  IV konnte innerhalb IV keine Rekristallisation festgestellt werden. Die Spannungen, die durch die metastabile Umwandlung bedingt sind, sind demnach anderer Art als die, welche durch mechanische Deformation hervorgerufen werden können.

Der Umwandlungsablauf ist also auch in diesem Falle weitgehend von der thermischen Vorgeschichte des Materials abhängig.

### F. Zusammenfassung.

Es werden röntgenographische Untersuchungen in den verschiedenen Umwandlungsgebieten der Modifikationen von Ammoniumnitrat durchgeführt. Es hat sich auch hier gezeigt, daß in jedem einzelnen Stadium die Prozesse, die als Wachstumsvorgänge in fester Phase anzusehen sind, von dem vorausgegangenen Versuchsablauf abhängig sind. Eine Übersicht über die sehr mannigfaltigen Vorgänge und ihre wechselseitige Abhängigkeit findet sich in den Zusammenstellungen I und II.

Alle Umwandlungen, die sich im Stabilitätsbereich abspielen, sind stets derart, daß der Übergang von einer Modifikation in die andere mit einem polykristallinen Zerfall verbunden ist. Nach der Umwandlung liegt das Material in einer Form vor, die es unter geeigneten Bedingungen zur Rekristallisation befähigt.

Die Geschwindigkeit, mit der die Umwandlungsreaktionen — Polykristalliner Zerfall und Rekristallisation — ablaufen, kann starken Schwankungen unterworfen sein. Folgende Umwandlungstypen lassen sich erkennen:

1. Umschlagsbedingte Rekristallisation mit großer Keimzahl, so daß geringe Korngrößen resultieren (Umwandlungserscheinungen an Uwp. *C*).
2. Keimarme Rekristallisation mit momentaner Bildung eines Einkristalls mit mehr oder weniger ausgeprägtem Mosaikcharakter (Umwandlungserscheinungen an Uwp. *B* und Uwp. *A* bei Temperaturanstieg).
3. Langsamer Ablauf aller an die Umwandlung gebundenen Reaktionen. (»Verzögerte« Umwandlung an Uwp. *B* bei Abkühlung.)

Die metastabilen Umwandlungen zeichnen sich durch eigene charakteristische Erscheinungen aus. Der Eintritt in das metastabile Gebiet wirkt sich als eine starke innere Verspannung des Gitters aus. Diese innere Deformation kann über weite Bereiche nachwirken und kommt schließlich durch eine starke Rekristallisationsfähigkeit des Materials zum Ausdruck. Es scheint nicht ausgeschlossen, daß man diese Beobachtungen über die Zusammenhänge im metastabilen Gebiet verallgemeinern kann. (Vgl. Borchert, loc. cit.)

Meinem Institutsdirektor, Herrn Prof. Dr. J. Leonhardt, bin ich für zahlreiche Anregungen und stetes Interesse bei der Durchführung der Arbeit zu Dank verpflichtet.

### Erläuterungen zu den Zusammenstellungen.

#### Zusammenstellung I.

Schematische Darstellung der Umwandlungsabfolgen nach Temperaturerhöhung oberhalb Umwandlungspunkt *C* und *B*.

## Zusammenstellung II.

Schematische Darstellung der Umwandlungsabfolgen nach Temperaturerhöhung oberhalb Umwandlungspunkt *A*.

Zur Kennzeichnung der Gitter- und Umwandungsverhältnisse sind in den Darstellungen folgende schematische Zeichen eingeführt:

a) Für die Gitterverhältnisse.

Die in der rechten unteren Ecke der Diagramme gezeichneten Quadrate geben Hinweise auf die Art des Mosaikaufbaues:



= Grobe Mosaikblöcke



= Feine Mosaikblöcke

b) Für den Umwandlungsablauf.

● = Schnell ablaufende Umwandlungsreaktionen.

○ = Verzögerte Umwandlungsreaktionen.

Fehlen der Zeichen am Umwandlungspunkt bedeutet Ausfall der Umwandlung.

→ = Umwandlungsablauf erfolgt in Richtung der Pfeile — normaler Umwandlungsablauf.

—▷ = Durch den Versuchsverlauf bedingte abgeänderte Umwandlungsabfolge.

---> = Normaler Umwandlungsverlauf, jedoch mit anderen Interferenzlagen.

## Erläuterungen zu den Figuren 1–12.

Fig. 1. Modifikation IV bei 18°. Primärstrahl  $\perp$  (110). (Stufe 1 der Abfolge: I (1—C—2—C—6)).

Fig. 2. Vielkristallines Aggregat von Modifikation III bei 56°. (Stufe 2 der Abfolge: I (1—C—2—C—6)).

Fig. 3. Feinkristallines Aggregat von Modifikation III nach mehrmaligem Schaukeln um den Umwandlungspunkt *C*. Aufnahmetemperatur 42°.

Fig. 4. Modifikation II bei 108°. Mosaikartiger Aufbau des Kristallmaterials. (Stufe 3 der Abfolge: I (1—C—2—B—3—B—4—5—C—6)).

Fig. 5. Modifikation II nach »verzögerter Umwandlung« am Umwandlungspunkt *B*. Aufnahmetemperatur 73°. Die mit Pfeil bezeichneten Interferenzen sind auf die neu auftretende Modifikation III zurückzuführen. (Stufe 4 der Abfolge: I (1—C—2—B—3—B—4—5—C—6)).

Fig. 6. Modifikation III nach »verzögerter Umwandlung« am Umwandlungspunkt *B*. Aufnahmetemperatur 63°. (Stufe 5 der Abfolge: I (1—C—2—B—3—B—4—5—C—6)).

Fig. 7. Einkristall der Modifikation II mit grober Mosaikstruktur. Aufnahmetemperatur 98°. (Stufe 2 der Abfolge: II (1—A—2—X—3)).

Fig. 8. Modifikation IV nach erfolgter metastabiler Umwandlung II→IV. Aufnahmetemperatur 40°. (Stufe 3 der Abfolge: II (1—A—2—X—3)).

Fig. 9. Einkristall der Modifikation II nach erfolgter metastabiler Umwandlung IV→II. Feinere Mosaikabbildung als in Abb. 7. Aufnahmetemperatur 76°. (Stufe 4 der Abfolge: II (3—X—4)).

Fig. 10. Feinkristallines Aggregat der Modifikation IV bei 18°. (Stufe 9 der Abfolge: II (4—X—8—C—9—10—11)).



Fig. 11. Rekristallisierter Kristall der Modifikation IV, entstanden aus dem feinkristallinen Material der Abb. 10 nach Ablauf von 20 Std. bei 18°. Aufnahmetemperatur 18°. (Stufe 10 der Abfolge: II (4—X—8—C—9—10—11)).

Fig. 12. Rekristallisierter Kristall der Modifikation IV. Vollständige Anlagerung der restlichen, feinkristallinen Komponente aus Abb. 11. Aufnahme wurde nach Ablauf weiterer 20 Std. erhalten. Aufnahmetemperatur 18°. (Stufe 11 der Abfolge: II (4—X—8—C—9—10—11)).

Kiel, den 15. Juli 1937.

Mineralogisch-Petrographisches Institut der Universität.

Eingegangen: 19. Juli 1937.

---

## Bücherbesprechungen.

**F. Löwe, Atlas der Analysen-Linien der wichtigsten Elemente.** Dresden u. Leipzig, Th. Steinkopff, 1936. 37 S. u. 16 Tafeln. Preis geb. RM 10.—.

Zur qualitativen Spektralanalyse eignen sich neben den »letzten« oder »empfindlichsten« Linien de Gramonts insbesondere nach Gerlach gewisse »homologe Linienpaare«, deren Intensitätsverhältnis charakteristisch ist. Diese zweite Auflage des 1928 erschienenen »Atlas der letzten Linien« ist auf die »Analysenlinien« erweitert worden. Der Atlas enthält die wichtigsten Ausschnitte aus den Spektren von 46 Elementen, die als Chloride in wäßriger Lösung durch Funkenentladung mit je 3 im Verhältnis 100:10:1 stehenden Belichtungsstärken (rotierender Sektor) aufgenommen wurden. In einigen Fällen wurden auch die Spektren der Chloridlösungen von mehreren Verdünnungsstufen wiedergegeben. Auf den Tafeln ist somit das »empfindliche« Verhalten der Linien unmittelbar zu sehen; zugleich lassen die Tabellen die Gerlach-Riedlschen homologen Linienpaare erkennen. Am Schluß des Bandes findet sich eine nach Wellenlängen geordnete Tabelle der Analysenlinien.

Ewald.

**Schultze, K., Das Ausblühen der Salze.** Sondergabe aus den Kolloid-Beihften, Bd. 44. Herausgegeben von Wo. Ostwald, Leipzig. Verl. v. Theodor Steinkopff, Dresden 1936. 92 S., 36 Abb. RM. 4.—

Der Verfasser gibt einen Überblick über die bisherigen Ergebnisse von Ausblühungsproblemen. Dabei strebt er danach, die Literatur über diesen Gegenstand möglichst vollständig zu erfassen und bringt die einzelnen Untersuchungsergebnisse mit seinen eigenen Erfahrungen in Beziehung. Indem er die Ergebnisse im Hinblick auf eine Herausarbeitung der wesentlichen Bedingungen des Ausblühens sondert, gibt er viele wertvolle Anregungen. Zuerst wird eine Orientierung über die Bodenausblühungen gegeben und sowohl diejenigen der Alkalisalze als auch von Kalk, Gips, Kieselsäure usw. an Beispielen der Natur besprochen, wobei immer wieder die Bedeutung des Klimas auf die Wanderung der Lösungsströme und die Ausblühung hervorgehoben wird.

Neben den Bodenausblühungen sind auch diejenigen an Baustoffen beschrieben und ihre Entstehungsbedingungen diskutiert. Im Hauptteil wird der Ausblühungsmechanismus an vielen Versuchen aus der Literatur erörtert und der Einfluß von Verdunstung, Diffusion und Kapillarität als Ursache der Ausblühungen besprochen.

Die Arbeit gibt eine wertvolle Einführung in das schon umfangreiche und oft schwer zu erreichende wissenschaftliche Material über das Ausblühen von Salzen. Am Schlusse vermißt man noch eine kritische Zusammenfassung.

M. Gschwind.

## Strukturbericht: 10. Titelsammlung.

(16. Juni 1937 bis 15. September 1937.)

Bearbeitet von P. Niggli (Zürich) und W. Nowacki (Bern)  
unter Mitwirkung von

W. F. Aljawdin (Leningrad), J. D. Bernal (Cambridge), J. Garrido (Madrid),  
C. Gottfried (Berlin), T. Ito (Tôkyo), J. A. A. Ketelaar (Leiden),  
G. R. Levi (Pavia) und L. S. Ramsdell (Ann Arbor).

### I. Allgemeiner Teil.

□ bedeutet Ausgabe in Buchform.

#### 1. Allgemeine Strukturlehre und physikalisch-chemische Grundlagen.

N. Ageew, X-Rays application for the study of the alloys equilibrium diagrams. X-rays Appl. Mat. Res. Moscow 1936, 64—84, 10 Fig. — *Verschiedene Untersuchungsmethoden von Legierungs-Zustandsdiagrammen.*

G. Aksenow, Auffindung elastischer Spannungen in Metallen mittelst röntgenographischer Methoden. Techn. Physics USSR. 2 (1935) 17—20 [zit. nach RB.<sup>1)</sup> 8 (1937) H. 6, 3].

I. P. Alimarin, Zur Frage über die Struktur der Niederschläge, welche in der chemischen Analyse erzielt werden. Chem. J. Ser. B. J. angew. Chem. 10 (1937) 171—183 [russ.; zit. nach CZ.<sup>2)</sup> 108 (1937) II. 1123].

S. K. Allison, The Compton effect. Current Sci., Spec. No., 1937, 35—38 [zit. nach CA.<sup>3)</sup> 81 (1937) 4198<sup>a</sup>].

□ A. E. van Arkel et J. H. de Boer, La valence et l'électrostatique. 435 pp. 1936. Ed.: Libr. F. Alcan, 108 Boulevard Saint Germain, Paris VI<sup>e</sup>. Prix: frs. 72.—

□ A. E. van Arkel en H. G. S. Snijder, Leerboek der scheikunde gegrond op atoommodel en periodiek systeem. Groningen: P. Noordhoff. 1937. VII, 322 S. 8°. Geb. fl. 4.40 [zit. nach CZ. 108 (1937) II. 520].

F. H. Bancroft, Intensity variation of L series X-ray lines with tube voltage. Physic. Rev. [2] 52 (1937) 6—11, 4 Fig.

Sir G. Beilby, The surface structure of solids. Chem. Industry 56 (1937) 773—778.

J. ter Berg and F. M. Jaeger, On the possibility of distinguishing right- and left-handed structures in crystals by means of their Laue patterns. Proc. K. Acad. Wetensch. Amsterdam 40 (1937) 406—410. — *Diskussion der Lauediagramme der Antipoden von optisch aktiven polaren Kristallen.*

J. M. Bijvoet, Chemische Zusammensetzung und Kristallstruktur, insbesondere bei intermetallischen Verbindungen. Chem. Weekbl. 34 (1937) 95—107 [zit. nach CZ. 108 (1937) II, 349].

M. Blackman, The effect of temperature on the reflexion of X-rays. Proc. Cambridge philos. Soc. 33 (1937) 380—384. — *Theor. Abh.*

F. C. Blake, Posnjak and Barth's principle of "variate atom equipoints", superlattices and "mixed crystals". Physic. Rev. [2] 51 (1937) 1000. — *Vortragsreferat.*

W. Boas, Störungen in Kristallgittern durch plastische Deformation. Helv. phys. Acta 10 (1937) 265—267, 2 Fig. — *Röntg. Untersuchung.*

1) RB. = Röntgentechnische Berichte.

2) CZ. = Chemisches Zentralblatt.

3) CA. = Chemical Abstracts (U.S.A.).

W. Boas, Der feste Körper. Zur Jubiläumstagung der Physik. Ges. Zürich, vom 13.—16. Jan. 1937. Schweizer Archiv 3 (1937) 226—228. — *Referate*.

A. K. Boldyrev, Summary of work at the X-ray laboratory of the Central Geological and Prospecting Institute (CNIGR.J) in 1934. Material d. I. All-Union wissenschaftlich-industriellen geologischen Konferenz 1934. 1936, 25—29.

Sir W. Bragg, Recent crystallography Proc. Roy. Inst. 29 (1937) 484—495 [zit. nach BCA.<sup>1)</sup> A. I. June 1937, 287].

W. H. Bragg, Die Röntgenstrahlen und die grobe Struktur der Materie. 15. Mackenzie Davidson-Gedächtnis-Vorlesung. Strahlentherapie 58 (1937) 193—203 [zit. nach R.B. 8 (1937) H. 8, 1].

W. H. Bragg, Der Kristall und der Ingenieur. Engineer 163 (1937) 530—532, 560—561. Mech. Wld. Engng. Rec. 101 (1937) 473—474. Iran Coal Trades Rev. 134 (1937) 843 [zit. nach CZ. 108 (1937) II, 125].

W. H. Bragg, Die physikalischen Eigenschaften von Kristallen in Beziehung zu ihrer Struktur. Gemmologist 6 (1937) 239—245 [zit. nach CZ. 108 (1937) II, 528].

W. H. Bragg and W. L. Bragg, The discovery of X-ray diffraction. Current Sci., Spec. No., 1937, 9—10 [zit. nach CA. 31 (1937) 4198<sup>6)</sup>].

□ W. L. Bragg, Atomic structure of minerals. The George Fisher Baker Non-Resident Lectureship in Chemistry at Cornell University. London: Humphrey Milford Oxford University Press. 1937. 292 pp., 144 fig., price: 18 sh.

J. J. Burckhardt, Bewegungsgruppen in mehrdimensionalen Räumen. Comm. Math. Helv. 9 (1936/37) 284—302. — *Theoret. Abhandlung*.

W. G. Burgers, Optical demonstration of phenomena occurring in the scattering of X-ray and electron beams by crystals. Nederl. Tijdschr. Natuurk. 4

(1937) 1—14, 33—48 [zit. nach CZ. 81 (1937) 5257<sup>6)</sup>].

G. Busch, Der feste Körper. Bericht v. d. Jubiläumstagung der Physik. Ges. Zürich, 13.—16. Jan. 1937. Naturwiss. 25 (1937) 535—539.

L. Chrobak and J. Chojnacki, Striations of Laue interference spots. Bull. Acad. Polonaise [A] 1937, 86—92 [zit. nach BCA. AI. July 1937, 349].

D. Coster, On the Moseley diagram of the X-ray term values. Physica 4 (1937) 418—425, 2 Fig. — *Physik. Abhandlung*.

E. G. Cox and (Miss) D. M. Crowfoot, Crystallography, technique of structure analysis, crystal chemistry, molecular crystals. Ann. Rep. Chem. Soc. 33 (1936) 196—227, 6 Fig. — *Überblick*.

H. S. M. Coxeter, Regular skew polyhedra in three and four dimensions, and their topological analogues. Proc. London Math. Soc. [2] 43 (1937) 33—62, 15 Fig. — *Geom. Abh.*

H. S. M. Coxeter, Abstract definitions for the symmetry groups of the regular polytopes, in terms of two generators. Part II. The rotation group. Proc. Cambridge philos. Soc. 33 (1937) 315—324. — *Theor. Abhandlung*.

V. Cyrlin, The measurement of  $\gamma$ - and X-ray intensities by means of Geiger-Müller counters using pulsating p. d. J. exper. theor. Physik USSR. 6 (1936) 666—683, 10 Fig. — *Physik. Abhandlung*.

C. G. Darwin, The mosaic structure of crystals. Current Sci., Spec. No., 1937, 23—25 [zit. nach CA. 31 (1937) 4198<sup>7)</sup>].

W. P. Davey, Chemical analysis by X-ray diffraction methods. Amer. Soc. Test. Mat., Symp. on Radiography and X-ray diffr. Meth. 1936, 284—301 [zit. nach BCA. AI. July 1937, 374].

B. N. Deloné, Sur le repérage déterminatif des cristaux. Ann. Sect. anal. phys.-chim. (Ac. Sci. USSR.) 8 (1936) 91—101, 6 Fig.

G. A. Dmitriev, Some theoremes on symmetry elements and their relations

1) BCA. — British Chemical Abstracts.



in the space lattices. *Mém. Soc. Russ. Minér.* [II] 1936, 65, 2, 219–224, 5 Fig. — *Beweis dreier Theoreme.*

J. D. H. Donnay and D. Harker, A new law of crystal morphology extending the law of Bravais. *Amer. Mineralogist* 22 (1937) 446–467, 1 Fig. — *Beziehungen zur Struktur.*

S. Elg, Präzisionsbestimmung der Gitterkonstante von Quarz und Neumessung der  $K\alpha$ -Wellenlängen der Elemente 45 Rh, 46 Pd und 47 Ag. *Z. Physik* 106 (1937) 315–321.

W. C. Elmore, Properties of the surface magnetization in ferromagnetic crystals. *Physic. Rev.* [2] 51 (1937) 982–988, 4 Fig. — *Beziehung zur Struktur.*

P. P. Ewald, Zur Begründung der Kristalloptik. IV: Aufstellung einer allgemeinen Dispersionsbedingung, insbesondere für Röntgenfelder. *Z. Kristallogr.* [A] 97 (1937) 1–27, 2 Fig. — *Theor. Abhandlung.*

F. Galperin, Die dynamische Theorie der Röntgenstrahleninterferenzen und die Quantenmechanik. *J. exper. theor. Physik USSR.* 6 (1936) 1052. — *Mathematische Deutung.*

C. Gottfried, unter Mitwirkung von F. Schoßberger, Strukturbericht Band III, 1933–1935, H. 6 [Z. Kristallogr. (A), Ergänzungsband III]. Akademische Verlagsgesellschaft m. b. H., Leipzig, 1937. — *Schluß der Referate zum organischen Teil.*

J. Goubeau und W. Klemm, Über die Elektronenaffinität der Hydroxylgruppe. II. *Z. physik. Chem.* [B] 86 (1937) 362–370, 3 Fig. — *Gitterenergieberechnung der Alkalihydroxyde.*

W. S. Gutirja, Über einige geometrische Eigenschaften des Kohlenstoff-Tetraeders. *J. allg. Chem. USSR.* 6 (1936) 1488–1496, 7 Fig. — *Theor. Abhandlung.*

F. Haag, Raumgitterzahlen. *Z. Kristallogr.* [A] 97 (1937) 234. — *Theoretisches.*

G. G. Harvey, Simple derivation of the formula for the total scattering of X-rays from a general crystal. *Physic. Rev.* [2] 52 (1937) 248. — *Vortragereferat.*

C. Herring, Effect of time-reversal symmetry on energy bands of crystals. *Physic. Rev.* [2] 52 (1937) 361–365. — *Theor. Abhandlung.*

C. Herring, Accidental degeneracy in the energy bands of crystals. *Physic. Rev.* [2] 52 (1937) 365–373, 3 Fig. — *Theor. Abhandlung.*

P. A. Herrlin, Mathematical treatment of structure analysis according to the Debye-Scherrer method. II. The hexagonal system. *Lunds Univ. Arsskr.* 31, 6, 28pp. (1935) [zit. nach Weekly Bibliogr. of pure and appl. Sci., London, No. 331, 1. V. 1937].

K. Heß und J. Gundermann, Röntgenographische Untersuchungen an ruhenden und strömenden kolloiden Lösungen (Nachweis der Orientierung von Kolloidteilchen beim Strömen durch Capillaren durch das Auftreten von Faserdiagrammen; Hydratation von Kolloidteilchen in der Lösung). *Ber. Dtsch. chem. Ges.* 70 (1937) 1800–1808, 7 Fig. — *Röntgenaufnahmen.*

R. D. Hill, Absorption coefficients for Al, Cu and Ag in the X-ray region from 13 to 24 Å. *Proc. Roy. Soc. London* [A] 161 (1937) 284–298, 12 Fig. — *Physik. Abhandlung.*

In memory of J. G. van't Hoff. *Uspekhi Khim.* 6 (1937) 121–136. van't Hoff and the geometrical representation of chemical transformation, N. S. Kurnakov, ib. 121–123. van't Hoff and the foundations of stereochemistry, N. D. Zelinskii, ib. 123–125. van't Hoff's theory of solutions and his studies of salt equilibria, I. A. Kablukov, ib. 125–129. Development of van't Hoff's stereochemical ideas in inorganic chemistry, I. O. Chernayev, ib. 129–132. van't Hoff and physical chemistry, A. V. Ra-

kovskii, ib. 132–136 [zit. nach CA. 81 (1937) 4170<sup>8</sup>].

C. Holley, X-ray and optical measurements of multi-molecular films. *Physic. Rev.* [2] 51 (1937) 1000. — *Vortragsreferat.*

E. Ingelstam, Die K-Spektren der schweren Elemente. *Nova acta regiae soc. sci. Upsaliensis* [4] 10 (1937) Nr. 5, 1–116, 32 Fig. — *U. a. Apparatives.*

V. A. Johnson, The mathematical expression of charge distribution in a space lattice. *Z. Kristallogr.* [A] 96 (1937) 493–496. — *Theor. Abhandlung.*

V. A. Johnson and L. W. Nordheim, The distortion of a closed shell due to crystalline fields. *Physic. Rev.* [2] 51 (1937) 1002. — *Vortragsreferat.*

□ W. Jost, Diffusion und chemische Reaktion in festen Stoffen. VIII, 231 S. mit 60 Abb. Preis geb. RM. 24.—. Verlag Th. Steinkopff, Dresden und Leipzig, 1937.

A. F. Kapustinsky, Equilibria of physico-chemical energies in the crystalline lattice. *Trans. All-Un. Sc. Res. Inst. Econ. Miner.* 109 (1936) 5–12, 3 Fig. — *Theor. Abhandlung.*

W. H. Keesom, Miss H. van der Horst and K. W. Taconis, Determinations of the volumes of mercury menisci by means of Röntgenshadowgraphs. *Physica* 4 (1937) 494–498, 3 Fig.

W. Klemm, Neuere Probleme der anorganischen Chemie. *Angew. Chem.* 50 (1937) 524–535, 15 Fig. — *Überblick.*

F. Kőrösy, Orientation of molecules on the surface of solids and liquids. *Technikai Kurir* 7 (1936) No. 7, 2–4 [zit. nach CA. 81 (1937) 4174<sup>2</sup>].

□ M. M. Korsunsky, Physics of X-rays. ONTL. Leningrad-Moscow, 1936 302 pp. 190 Fig.

H. A. Kramers, X-rays and wave mechanics. *Current Sci., Spec. No.*, 1937, 39–41 [zit. nach CA. 81 (1937) 4198<sup>8</sup>].

F. Krüger, Über Kristalle mit permanenten, durch die Kristallstruktur

bedingten Magnetpolen. *Forsch. Fortschr.* 12 (1937) 248–249. — *Kristallphysik. Abhandlung.*

R. Landshoff, Quantum mechanical calculation of the lattice energy of NaCl. *Physic. Rev.* [2] 52 (1937) 246. — *Vortragsreferat.*

J. Larionov, The obtaining of spatial network for optic rays. *Natur, Moskau* 2 (1936) 101–102. — *Allg. Überblick.*

Laue diagrams. Twenty-five years of research on X-ray diffraction following Prof. Max von Laue's discovery. *Current Sci.* 1937, Spec. No., 44 pp. [zit. nach CA. 81 (1937) 4197<sup>9</sup>].

G. C. Lawrence, Measurement of extra hard X-rays and gamma rays in Roentgens. *Canad. J. Res.* 15 A (1937) 67–78, 2 Fig. — *Ionisationsmessungen an Strahlen mit  $\lambda < 0,03 \text{ \AA}$ .*

H. Mark, X-rays and molecular structure. *Current Sci., Spec. No.*, 1937, 26–30 [zit. nach CA. 81 (1937) 4198<sup>7</sup>].

The properties and functions of membranes natural and artificial. A general discussion. *Trans. Faraday Soc.* 33 (1937) 911–1151.

N. L. Mochel, Gamma-ray radiography and its relation to X-ray radiography. *Amer. Soc. Test. Mat. Symp. on Radiography and X-ray diff. Meth.* 1936, 116–155 [zit. nach BCA. A1. 1936, 379].

J. T. Norton, Uses and limitations of X-ray diffraction methods. *J. appl. Physics* 8 (1937) 307–312, 6 Fig. — *Überblick.*

C. E. Nurnberger and R. Livingstone, Further studies on the kinetics of the coloring of glass by X-rays. *J. phys. Chem.* 41 (1937) 691–697, 4 Fig.

P. Pilipenko, A study of minerals in ultra violet rays. *Trans. Mosc. Geol. Prosp. Inst.* 1936, I, 174–206. — *Beziehung von Mineralumineszenz und Kristallgitter.*

A. Polesickij, On the lower bound of the formation of the mixed crystals

of the new type. C. R. Ac. Sci. USSR. [N. S.] IV, 1936, 65–66.

□ I. V. Poroikov, Textbook on X-ray study. Leningrad-Moskau, 1936, 220 pp., 86 Fig., 71 Tab.

M. Renninger, »Umweganregung«, eine bisher unbeachtete Wechselwirkungserscheinung bei Raumgitterinterferenzen. Z. Physik 106 (1937) 141–176, 15 Fig. — *Untersuchungen an Diamant*.

M. Renninger, Überlegungen zur Interferenztheorie. Z. Kristallogr. [A] 97 (1937) 95–106, 5 Fig. — *Theor. Abhandlung*.

G. Sarton, The discovery of X-rays. Isis 26 (1936) 349–369 [zit. nach CA. 31 (1937) 4197<sup>a</sup>]. — *Hist. Überblick*.

A. A. Saukov, The energy of the crystalline lattice and its part in geochemistry. Bull. Acad. Sci. USSR, Cl. Sci. math. nat., Sér. géol. 1937, No. 3, 491–530 [russ., mit engl. Zus.].

A. Scattergood, Die Herstellung von Kristallgitter- und Elementarkörpermodellen. J. chem. Educ. 14 (1937) 140 [zit. nach CZ. 108 (1937) II, 2].

A. K. Schubnikov, Symmetry law in crystal chemistry. In O. Hassel's Buch »Kristallchemie« (russ. Übersetz.), 1936, 190–191, 1 Tab. — *Anwendung des Symmetriegesetzes in der Chemie*.

N. A. Shichakov, Molecular rays and their application. Natur, Moskau 12 (1936) 11–19, 5 Fig. — *Allgemeiner Überblick*.

M. Siegbahn, X-ray spectroscopy. Current Sci., Spec. No., 1937, 14–15 [zit. nach CA. 31 (1937) 4198<sup>7</sup>].

A. E. Smick and P. Kirkpatrick, Fringe systems produced by passage of X-rays through plane slits. Physic. Rev. [2] 52 (1937) 256. — *Vortragsreferat*.

A. Sommerfeld, X-ray spectroscopy and atomic structure. Current Sci., Spec. No., 1937, 16–19 [zit. nach CA. 31 (1937) 4198<sup>7</sup>].

Je. I. Ssows, Grundzüge der Theorie zur Bestimmung der Orientierung der Monokristalle nach der röntgenographischen Drehkristallmethode. Physik. J. Ser. A. J. exp. theor. Physik 7 (1937) 293–303 [russ.; zit. nach CZ. 108 (1937) II, 12].

H. Staubel, Zur Geometrie der Koordinationszahl. Verh. Dtsch. physik. Ges. [3] 18 (1937) 27. — *Vortragsreferat*.

Y. N. Stranski, Neue Erkenntnisse über die Vorgänge beim Kristallwachstum und bei der Kristallkeimbildung. Trav. Congrès jub. Mendelèev. II, 1936, 185–208.

H. A. Stuart, Valenzwinkel und Wirkungsradius gebundener Atome. Z. physik. Chem. [B] 86 (1937) 155–162. — *Abstände in Molekülen AB<sub>2</sub>, AB<sub>3</sub>*.

□ H. A. Stuart und H.-G. Trieschmann, Lichtzerstreuung im sichtbaren und im Röntgengebiet. B. Kohärente Streuung von Röntgenstrahlen. A. Lichtzerstreuung im Gebiete des sichtbaren Spektrums. (Hand- u. Jahrb. chem. Physik. Bd. 8, Abschn. II). 1936. X, 192, 20 S., 76 Abb. Preis RM. 24.—. Akademische Verlagsgesellschaft m. b. H., Leipzig.

R. Sugden, Periodic structures. Australian Chem. Inst. J. and Proc. 4 (1937) 140–148 [zit. nach CA. 31 (1937) 4868<sup>9</sup>].

G. Tammann, Umwandlungen in Kristallen mit Gitterstörungen. Z. anorg. allg. Chem. 233 (1937) 286–294. — *Überblick*.

□ P. Urbain, Roches argileuses. I. Méthodes chimiques. II. Méthodes microscopiques. 62 pp. frs. 15.—. III. Méthodes thermiques. IV. Méthodes roentgenométriques. V. Méthodes mécaniques. 82 pp. frs. 18.—. Paris: Hermann et Cie. 1937.

H. Volkringer, Revue de physique. Rev. gén. sci. 48 (1937) 283–292, 9 Fig. — *Übersicht über Molekular- und Kristallstrukturen*.



G. H. Wannier, On electron excitation in crystals. *Physic. Rev.* [2] 51 (1937) 1004–1002. — *Vortragsreferat.*

G. H. Wannier, The structure of electronic excitation levels in insulating crystals. *Physic. Rev.* [2] 52 (1937) 494–497, 2 Fig. — *Theor. Abhandlung.*

W. Wardlaw, Koordinationsverbindungen. *Annu. Rep. Progr. Chem.* 33 (1936) 157–178 [zit. nach CZ. 108 (1937) II, 337].

W. Wefelmeier, Ein geometrisches Modell des Atomkerns. *Naturwiss.* 25 (1937) 525. — *Beziehung zu Kugelpackungen.*

## 2. Flüssigkeiten.

D. H. Clewell, Drying of linseed oil. Electron diffraction study. *Ind. Eng. Chem., Ind. edit.* 29 (1937) 650–653, 4 Fig. — *Oberflächenuntersuchung.*

V. Danilow, The application of X-rays to the study of the liquid state. *X-rays Appl. Mat. Res. Moscow* 1936, 82–102, 14 Fig.

W. I. Danilow, Die Struktur von flüssigen Lösungen nach röntgenographischen Daten. *J. physik. Chem.* 7 (1936) 877–888 [russ.; zit. nach CZ. 108 (1937) I, 4457].

V. J. Danilow and W. E. Neumark, On the structure of the liquid mercury near the crystallization point. *X-Rays Appl. Mat. Res.* 1936, 168–172, 2 Fig. — *Röntgenuntersuchung der Struktur des flüssigen Quecksilbers bei Temperaturen, die sich dem Kristallisationspunkt nähern.*

J. I. Frenkel, Die L. D. Landausche Kritik. *Sozial. Rekonstr. u. Wissensch.* 8 (1936) 82–84.

G. G. Harvey, Fourier analysis of liquid methyl alcohol. *Physic. Rev.* [2] 51 (1937) 998. — *Vortragsreferat.*

K. F. Herzfeld, The liquid state. *J. appl. Physics* 8 (1937) 319–327, 4 Fig. — *Beziehungen zur Struktur.*

J. Hirschfelder, D. Stevenson and H. Eyring, A theory of liquid structure.

*Physic. Rev.* [2] 52 (1937) 246. — *Vortragsreferat.*

W. Kast, Anisotrope Flüssigkeiten. *Physik. Z.* 38 (1937) 627–635. — *Zusammenfassender Überblick.*

F. Körösy, Orientation of molecules on the surface of solids and liquids. *Technikai Kurir* 7 (1936) No. 7, 2–4 [zit. nach CA. 81 (1937) 4174<sup>2</sup>].

L. D. Landau, Über I. I. Frenkel's Aufsatz: »Beziehung zwischen dem festen und dem flüssigen Zustand«. *Sozialist. Rekonstr. u. Wissensch.* 8 (1936) 80–81.

F. H. Müller, Über die quasikristalline Struktur von Flüssigkeiten und Lösungen. Debyesche Rotationsbehinderung, van Arkelsche Assoziation und der Ordnungszustand. *Physik. Z.* 38 (1937) 498–540, 14 Fig. — *Bild des »Ordnungszustandes«.*

J. A. Prins, X-ray diffraction in liquids. *Current Sci., Spec. No.*, 1937, 34–34 [zit. nach CA. 81 (1937) 4198<sup>7</sup>].

D. Vorländer, Über die Polymorphie der kristallinen Flüssigkeiten. *Ber. Dtsch. chem. Ges.* 70 (1937) 1202–1212. — *Überblick.*

K. L. Wolf, H. Frahm und H. Harms, Über den Ordnungszustand der Moleküle in Flüssigkeiten. *Z. physik. Chem.* [B] 86 (1937) 237–287, 22 Fig. — *Überblick.*

## 3. Apparate und Methodik.

G. I. Aksenow, Zur Frage über die Fokussierung nach Kurdjumov (Schleifverfahren). *Z. techn. Physik USSR.* 6 (1936) 1985–1987, 2 Fig. — *Fokussierung nach Bragg-Brentano und Sachs, als spezieller Fall der Fokussierung nach Kurdjumow.*

K. I. Alexeewa and A. P. Komar, On a photometizing method in the study of Debyeagramms. *X-rays Appl. Mat. Res. Moscow* 1936, 540–544, 3 Fig.

W. I. Archarow, Über die einer Sammellinse entsprechende Fokussierung von Röntgenstrahlung. *Z. techn. Physik USSR.* 6 (1936) 1771–1777, 7 Fig.



W. Archarow, Über die Fokussierung der Röntgenstrahlen, analog der Fokussierung mit einer Sammellinse. *Techn. Physics USSR*. **3** (1936) 905–912, 7 Fig.

E. F. Bachmetew, J. M. Golowtshiner and N. G. Sebastianow, Apparatus for the determination of the identity in the X-rays structure analysis. *X-rays Appl. Mat. Res.* **1936**, 507–510, 3 Fig.

I. E. Balygin, Über die Benutzung einer Röntgenröhre mit drei Elektroden. *Z. techn. Physik USSR*. **6** (1936) 1543–1550, 9 Fig. — *Schaltung des 3-Elektrodenrohres von Coolidge*.

C. S. Barrett, X-ray diffraction equipments and methods. *Amer. Soc. Test. Mat., Symp. on Radiography and X-ray diff. Meth.* **1936**, 193–229 [zit. nach BCA. A I. July 1937, 378].

N. C. Beese, The focusing of electrons in an X-ray tube. *Physic. Rev.* [2] **51** (1937) 988. — *Vortragreferat*.

N. C. Beese, The focusing of electrons in an X-ray tube. *Rev. sci. Instrum.* [N. S.] **8** (1937) 258–262, 7 Fig. — *Apparatives*.

H. van Bergen, Präzisionsmessung von Gitterkonstanten mit der Kompensationsmethode. *Naturwiss.* **25** (1937) 415, 2 Fig. — *Messungen an Cu*.

B. Borisow and J. Fogel, An X-ray spectrograph with a curved crystal. *Techn. Physics USSR*. **3** (1936) 997–1004 [zit. nach RB. **8** (1937) H. 6, 2].

V. P. Budaev, N. J. Seliakov, The Debye camera. *Ann. Inst. Mines, Leningrad* **9** (1936) 57–59, 2 Fig.

M. J. Buerger, The X-ray determination of lattice constants and axial ratios of crystals belonging to the oblique systems. *Amer. Mineralogist* **22** (1937) 416–435, 5 Fig. — *Methodisches*.

L. Chrobak, A note on "The employment of contoured graphs of structure-factor in crystal analysis". *Z. Kristallogr.* [A] **96** (1937) 503. — *Methodisches*.

G. L. Clark and A. F. Smith, New mechanical devices for the measurements and interpretation of fiber diffraction patterns. *Rev. sci. Instrum.* [N. S.] **8** (1937) 199–201, 1 Fig. — *Methodisches*.

V. I. Danilow, Focusing the cathod rays in an ion X-ray tube. *X-rays Appl. Mat. Res.* **1936**, 497–501, 2 Fig. — *Einfluß sämtlicher Faktoren auf die Fokussierung der Kathodenstrahlen in der Ionenröhre*.

R. H. V. M. Dawton, Improvements in the integrating photometer for X-ray crystal analysis. *J. sci. Instrum.* **14** (1937) 198–200, 6 Fig. — *Apparatives*.

J. W. DuMond and J. P. Youtz, The thirty kilowatt continuous input X-ray equipment and high constant voltage generating plant of the Watters memorial research laboratories at the California Institute of Technology. *Rev. sci. Instrum.* [N. S.] **8** (1937) 291–307, 11 Fig. — *Apparatbeschreibung*.

E. E. Flint and V. P. Butuzov, Cameras for X-ray photography at low temperatures. *Zavod. Lab.* **6** (1937) 91–95 [zit. nach BCA. A I. June 1937, 330].

L. K. Frevel, A simplified method for indexing Debye-Scherrer-Hull patterns. *Physic. Rev.* [2] **51** (1937) 997–998. — *Vortragreferat*.

L. K. Frevel, Note on the indexing of powder photographs. *J. appl. Physics* **8** (1937) 553–557, 1 Fig. — *Auswertung zweier Pulveraufnahmen bei verschiedenen Temperaturen auf einem Film*.

W. Gorski and W. Linizki, Ein neuer Typ einer intensiven Elektronenröntgenröhre mit drehbarer Antikathode. *Z. techn. Physik USSR*. **6** (1936) 514–516, 2 Fig.

L. Graf, Zur Abhängigkeit der Dosisleistung und der Intensität der Röntgen-Bremsstrahlung von der Spannung. *Physik. Z.* **88** (1937) 610–618, 6 Fig. — *Methodisches*.

L. C. Graton, Technique in mineralogy at Harvard. Amer. Mineralogist 22 (1937) 491–516, 3 Fig. — *Methodisches*.

M. J. Gross and Z. J. Atlee, High voltage vacuum tube rectifiers. Physical factors influencing their design. J. appl. Physics 8 (1937) 540–543, 4 Fig. — *Apparatbeschreibung*.

L. v. Hámos, The X-ray microscope. Nature, London 140 (1937) 30, 2 Fig. — *Apparatbeschreibung*.

B. Heß, Ein einfaches Röntgenrohr mit geringem Energieverbrauch. Beiträge zur Weitwinkelmethode. Z. Kristallogr. [A] 97 (1937) 197–207, 11 Fig. — *Apparatives*.

F. R. Hirsh, Jr., The shape of the density exposure time curve for X-rays. Physic. Rev. [2] 51 (1937) 998. — *Vortragsreferat*.

R. Hosemann, Quantitative Bestimmung der Orientierung der Kristallite in Faserstoffen. Z. physik. Chem. [B] 36 (1937) 356–360, 4 Fig. — *Methodisches*.

E. Ingelstam, Die K-Spektren der schweren Elemente. Nova acta regiae soc. sci. Upsaliensis [4] 10 (1937) Nr. 5, 1–116, 32 Fig. — *U. a. Apparatives*.

R. B. Jacobs, X-ray diffraction patterns from crystalline substances at very high hydrostatic pressures. Physic. Rev. [2] 51 (1937) 999. — *Apparatbeschreibung; NaCl-Typus von AgI bei 3700 Atm. und 25° C. (Vortragsreferat)*.

H. V. Knorr and V. M. Albers, A new recording microphotometer. Physic. Rev. [2] 51 (1937) 1016. — *Vortragsreferat*.

H. V. Knorr and V. M. Albers, A new recording microphotometer. Rev. sci. Instrum. [N. S.] 8 (1937) 183–184, 3 Fig. — *Apparatbeschreibung*.

N. H. Kolkmeijer, C. J. Krom, H. Kunst, X-ray intensifying screens adapted to structure analysis. Nature, London 140 (1937) 67–68, 1 Fig. — *Methodisches*.

H. Kostron, Präzisionsbestimmung der Gitterkonstanten grobkörniger Stoffe. Z. Metallkde. 28 (1936) 390–394, 4 Fig. — *Vergrößerung der angestrahlten Fläche durch Einbau eines neuen Getriebes*.

C. J. Krom und H. Berkelbach v. d. Sprenkel, Ist es möglich die Belichtungszeit bei der Strukturuntersuchung abzukürzen? Rec. Trav. chim. Pays-Bas 56 (1937) 760–765, 1 Fig. — *Methodisches*.

E. Lundgren, Neuere Apparate für Materialuntersuchung durch Röntgenstrahlen. Tekn. Tidskr. 67 (1937) 135–136 [zit. nach CZ. 108 (1937) II, 280].

L. Maillet, Émission de rayons de Roentgen par des tubes à vide, de très petites dimensions, soumis à un courant de haute fréquence. C. R. Acad. Sci. Paris 205 (1937) 231–234, 1 Fig. — *Apparatives*.

K. Moeller, Über Präzisionsbestimmungen von Gitterkonstanten nach der Methode von Debye-Scherrer. Z. Kristallogr. [A] 97 (1937) 170–196, 2 Fig. — *Methodisches*.

L. Palatnik, Eine graphische Methode zur Indizierung von Röntgenogrammen der niedrigsten Systeme bei bekannten Parametern. Z. techn. Physik USSR. 6 (1936) 1615–1624, 8 Fig.

L. Pauling, The X-ray analysis of crystals. Current Sci., Spec. No., 1937, 20–22 [zit. nach CA. 31 (1937) 4198<sup>7</sup>].

G. M. Popov, An optic tube for centering an object in a roentgenchamber. Ann. Leningrad. St. Univ. 10. Ser. Geol. Soil. Sc. and Geogr. 3, II (1936) 15–18, 5 Fig.

G. M. Popov, The table of corrections for the diameter of an object in the Debye-method. Ann. Leningrad. St. Univ. Ser. Geol. Soil Sc. Geogr. 2 (1936) 9–16, 3 Fig.

G. M. Popov, The simplest calculation of the Debyeograms of elementary bodies. Ann. Leningrad. St. Univ. Ser. of Geol. Soil Sc. Geogr. 1936, 2, 17–20. — *Berechnungsmethodik*.

A. Reis, Mesure du domaine angulaire de réflexion des rayons X dans les substances polycristallines par une nouvelle méthode statistique. C. R. Acad. Sci. Paris 205 (1937) 369–371, 3 Fig. — *Methodisches*.

B. M. Rovinskij, Über die Formel zur Berechnung der Korrektur für die Absorption bei der röntgenographischen Methode von Debye-Scherrer. Z. techn. Physik USSR. 6 (1936) 1987–1995, 6 Fig.

S. W. Sergejew, Eine neue Hochleistungsröntgenröhre für Strukturanalysen. Z. techn. Physik USSR. 6 (1936) 83–93, 7 Fig.

N. A. Shishakow, Powder method in the electronography. X-rays Appl. Mat. Res. Moscow 1936, 551–553. — *Gewinnungsmethode von feinem Pulver durch Schlämmen in der Luft*.

S. S. Sidhu, Preparation of collodion filter for the  $K\alpha$  chromium radiation. Rev. sci. Instr. [N. S.] 8 (1937) 308. — *Methodisches*.

E. I. Sovz, Elements of the theory of the determination of the orientation of monocrystals by the X-ray rotation method. J. exp. theor. Phys. USSR. 7 (1937) 293–304 [zit. nach CA. 31 (1937) 4202\*].

P. Strelnikow, A powerful X-rays tube and the X-rays cinematography methods. X-rays Appl. Mat. Res. 1936, 491–495, 4 Fig. — *Beschreibung des Prinzips und der Konstruktion*.

P. A. Thießen und Th. Schoon, Ein handliches Elektron-Beugungsgerät und seine Anwendung zur Bestimmung des inneren Potentials von Ionenkristallgittern. Z. physik. Chem. [B] 86 (1937) 195–215, 14 Fig. — *Apparatbeschreibung; Messung an KCl*.

V. A. Vitka, V. J. Zatoulovsky, N. K. Kogina und V. A. Zuckermann, Modern tendencies and methods of the X-rays investigation. X-rays Appl. Mat. Res. 1936, 28–48, 6 Fig. — *Gegenwärtige*

*Apparattypen für Struktur- und Spektralanalyse*.

A. F. Wells, A note on absorption and Weissenberg photographs. Z. Kristallogr. [A] 96 (1937) 451–453, 4 Fig. — *Methodisches*.

L. F. Wereschtschagin und I. I. Serebrijsky, A transportable table protective screen for factory X-rays examination. X-rays Appl. Mat. Res. 1936, 525–527, 2 Fig.

W. Zuckermann, Device for raising the power of a sealed electron X-rays tube. X-rays Appl. Mat. Res. 1936, 495–497, 2 Fig. — *Methodisches*.

#### 4. Elektronenbeugung.

S. H. Bauer, The structure of diborane. J. Amer. chem. Soc. 59 (1937) 1096–1103, 3 Fig. — *Vollständige Bestimmung mittels Elektronenbeugung*.

M. G. Bogoslovskij, Method of mineral investigation in cathode rays. Trans. Lomonosoff Inst. Ac. Sci. USSR. 7 (1936) 353–354, 1 Fig.

W. G. Burgers, Unmittelbare Beobachtung von Gefügeumbildungen bei hohen Temperaturen mit Hilfe des Elektronenmikroskopes. Z. Metallkd. 29 (1937) 250–251, 4 Fig. — *Überblick*.

C. J. Davisson, What electrons can tell us about metals. J. appl. Physics 8 (1937) 391–397, 10 Fig. — *Überblick*.

G. I. Finch und S. Fordham, The structure and formation of thin films (studied by electron diffraction). Chem. Ind., London 56 (1937) 632–639, 5 Fig. — *Überblick*.

S. Kalašnikov, On the determination of inner potentials of crystals from the electron-diffraction. J. exper. theor. Physik USSR. 6 (1936) 415–421, 3 Fig. — *Theor. Abhandlung*.

W. J. Kasatotschkin, Slow electrons diffraction in evaporated tungsten. X-rays Appl. Mat. Res. 1936, 540–551, 3 Fig.



V. A. Kolpinsky, The diffraction of electrons from the finest crystals. *Natur, Moskau* 1936, 103–104, 3 Fig. — *Kurze Mitteilung.*

V. Kolpinski, Diffraction of electrons from oriented crystals. *J. exper. theor. Physik USSR.* 6 (1936) 932–957, 16 Fig. — *Diffraction schneller Elektronen in einer dünnen polykristallinischen Schicht von NaCl.*

K. Lark-Horovitz, H. J. Yearian and J. D. Howe, Intensity distribution in electron diffraction patterns. *Proc. Amer. Phil. Soc.* 76 (1936) 766–770 [zit. nach R.B. 8 (1937) H. 7, 2].

W. E. Lashkarew, Electron Diffraction and its Application. *X-rays Appl. Mat. Res. Moscow* 1936, 528–540, 7 Fig. — *Theor. Abhandlung.*

L. R. Maxwell, S. B. Hendricks and L. S. Deming, The molecular structure of  $P_4O_6$ ,  $P_4O_8$ ,  $P_4O_{10}$  and  $As_4O_6$  by electron diffraction. *J. chem. Physics* 5 (1937) 626–637, 10 Fig. — *Abstände usw.*

E. W. Müller, Elektronenmikroskopische Beobachtungen von Feldkathoden.

*Z. Physik* 106 (1937) 541–550, 9 Fig. — *Physik. Abhandlung.*

Z. G. Pinsker, Structural study of the crystalline lattice by the method of fast electrons diffraction in monocrystals. *Trans. All.-Un. Sc. Res. Inst. Econ. Miner.* 109 (1936) 13–54, 14 Fig.

Z. Pinsker and L. Tatarinova, Diffraction of electrons on the crystallized *NaCl*. II. *J. exper. theor. Physik USSR.* 6 (1936) 13–30, 17 Fig. — *Studium der Elektronendiffraktion von NaCl, aus einer Lösung kristallisiert.*

N. A. Shishakow, Powder method in the electronography. *X-rays Appl. Mat. Res.* 1936, 551–553. — *Gewinnungsmethode von einem feinem Pulver durch Schlämmen in der Luft.*

P. A. Thießen and Th. Schoon, Ein handliches Elektron-Beugungsgerät und seine Anwendung zur Bestimmung des inneren Potentials von Ionenkristallgittern. *Z. physik. Chem. [B]* 86 (1937) 195–215, 14 Fig. — *Apparatbeschreibung; Messung an KCl.*

S. V., L'investigation électronique des surfaces polies. *Rev. sci.* 75 (1937) 266–267. — *Überblick.*

## II. Spezieller Teil.

### 1. Elemente. Legierungen.

G. Aksenow, Auffindung elastischer Spannungen in Metallen mittelst röntgenographischer Methoden. *Techn. Physics USSR.* 2 (1935) 17–20 [zit. nach R.B. 8 (1937) H. 6, 3].

J. S. Anderson, The metallic state and intermetallic compounds. *Chem. Industry* 56 (1937) 677–681, 3 Fig. — *Überblick.*

W. I. Archarow, Über die Orientierungen von Kristalliten in elektrolytischen Chromniederschlägen. *Z. techn. Physik USSR.* 6 (1936) 1777–1782, 3 Fig. — *Röntgenometrische Untersuchung.*

E. F. Bachmetew, X-rays analysis of the intermetallic compound  $FeAl_3$ .

*X-rays Appl. Mat. Res.* 1936, 103–107, 1 Fig. — *Strukturbestimmung.*

E. F. Bachmetew, X-ray analysis of the structure of the intermetallic homogeneous phases of *Mg-Ni*- and *Mn-Alloys*. *X-rays Appl. Mat. Res.* 1936, 113–116, 2 Fig. — *Goniometrische und röntgenometrische Untersuchung.*

E. F. Bachmetew and J. M. Golowtschiner, Does exist an intermetallic homogeneous phase in the system *Mg-Mn*? *X-rays Appl. Mat. Res.* 1936, 116–119, 2 Fig. — *Röntgenuntersuchung von Mg-Fe-Monokristallen.*

D. Beischer and A. Winkel, Experimentelle Bestimmung der Größe der magnetischen Elementargebiete von



Nickel und Eisen. *Naturwiss.* 25 (1937) 420–423, 5 Fig. — *Pulveraufnahmen an Ni-Sediment*.

H. van Bergen, Präzisionsmessung von Gitterkonstanten mit der Kompensationsmethode. *Naturwiss.* 25 (1937) 445, 2 Fig. — *Messungen an Cu*.

J. M. Bijvoet, Chemische Zusammensetzung und Kristallstruktur, insbesondere bei intermetallischen Verbindungen. *Chem. Weekbl.* 34 (1937) 95–107 [zit. nach *CZ.* 108 (1937) II, 349].

G. Boehme, Die hexagonale Struktur des Magnesiums. *Z. V. dtsh. Ing.* 87 (1937) 126, 3 Fig. — *Techn. Anwendung*.

M. A. Borisowa, Study of the welding process of the pressed tantalum powder in vacuo. *X-rays Appl. Mat. Res.* 1936, 299–304, 2 Fig. — *Pulveraufnahme*.

A. J. Bradley, Quantitative metallographic X-ray technique. *Trans. internat. Assoc. Testing Materials*, A 66/67, 1937 (Intern. Congr. London 19/24. IV. 1937) [zit. nach *Techn. Zeitschriften-schau* 22 (1937) 165].

A. J. Bradley and S. S. Lu, An X-ray study of the chromium-aluminium equilibrium diagram. *J. Inst. Metals* 60 (1937) 197–245 (Advance copy), 40 Fig. — *Pulveraufnahmen*.

A. J. Bradley and A. Taylor, The crystal structure of  $Ni_3Al_2$  and  $NiAl_3$ . *Phil. Mag.* [7] 23 (1937) 1049–1067, 5 Fig. — *Vollständige Bestimmung*.

W. A. Bruce and E. M. McNatt, Atomic structure and vibrations in zinc crystals. V. The diffuse scattering of X-rays at various scattering angles. *Physic. Rev.* [2] 51 (1937) 1065–1067, 3 Fig. — *Kristallphysik. Abhandlung*.

W. G. Burgers, Unmittelbare Beobachtung von Gefügeumbildungen bei hohen Temperaturen mit Hilfe des Elektronenmikroskopes. *Z. Metallkd.* 29 (1937) 250–254, 4 Fig. — *Überblick*.

J. T. Burwell II, The unit cell and space group of monoclinic sulphur. *Z. Kristallogr.* [A] 97 (1937) 123–124.

J. Czocharalski and J. Skowronska, Determination of orientation of crystals of metals. *Przemysl Chem.* 21 (1937) 65–71 [zit. nach *BCA.* A I. June 1937, 287].

W. I. Danilow, N. N. Podosinnikow and D. J. Sirotjenko, X-rays determination of the manganese ore composition. *X-rays Appl. Mat. Res.* 1936, 450–453, 2 Fig. — *Pulvermethode*.

C. J. Davisson, What electrons can tell us about metals. *J. appl. Physics* 8 (1937) 394–397, 40 Fig. — *Überblick*.

C. H. Desch, Magnesium alloys. *J. Roy. Aeron. Soc.* 41 (1937) 369–387, 4 Fig. — *Anwendungen*.

J. G. Dorman, Nature of the interatomic bond in alloys. *X-rays Appl. Mat. Res.* 1936, 49–64, 4 Fig. — *Theor. Abhandlung*.

D. H. Ewing, On the electronic constitution of diamond. *Physic. Rev.* [2] 51 (1937) 1002. — *Vortragsreferat*.

G. I. Finch and S. Fordham, The structure and formation of thin films (studied by electron diffraction). *Chem. Ind., London* 56 (1937) 632–639, 5 Fig. — *Überblick*.

R. Fricke, Über pyrophores Eisen. (Nach einer Arbeit zusammen mit W. Wolf u. O. Lohrmann). *Angew. Chem.* 50 (1937) 445. — *Pulveraufnahmen*.

M. L. V. Gayler, The constitution of the alloys of silver, tin, and mercury. *J. Inst. Metals* 60 (1937) 151–172 (Advance copy), 30 Fig. — *Pulveraufnahmen*.

M. L. V. Gayler, Dental amalgam. *J. Inst. Metals* 60 (1937) 173–185 (Advance copy), 2 Fig. — *Gitterkonstanten von  $Ag_3Sn$ ,  $\beta_1(AgHg)$ ,  $\gamma_1(AgHg)$ ,  $\gamma_2(Sn-Hg)$ ,  $Sn$* .

□ S. Goldsztaub, Quelques idées actuelles sur la structure des métaux et des alliages. *Act. Sci. Ind.* No. 304. 1935. Paris. Hermann et Cie. 58 p. 12 frs.

P. Gombas, Theoretical determination of the constants of solid krypton. *Math.*

naturw. Anz. ungar. Akad. Wiss. 55 (1937) 498–510 [zit. nach CA. 31 (1937) 5238<sup>6</sup>].

V. Gorsky, Untersuchung der elastischen Nachwirkung in einer Legierung Cu–Au mit geordnetem Gitter (Die elastische Nachwirkung erster Art). J. exper. theor. Physik USSR. 6 (1936) 272–278, 11 Fig. — *Untersuchung von Mono- und Polykristallen.*

A. B. Greninger, Lattice relationships developed by the peritectic formation of beta in the copper-zinc system. Metals Techn. 4 (1937) T. P. 787, 12 pp. [zit. nach Metals Alloys 8 (1937) MA 370].

V. Gridnew and G. Kurdjumow, Third element influence on the solubility in the binary systems. System Cu–Al–Ni. X-rays Appl. Mat. Res. 1936, 125–234, 40 Fig. — *Methode der Präzisionsmessung von Gitterparametern.*

W. Hofmann, Röntgenuntersuchungen an Bleilegierungen. Z. Metallkd. 29 (1937) 266–267, 3 Fig. — *Texturuntersuchungen.*

S. L. Hoyt, Metalleinkristalle und plastische Verformung. Trans. Amer. Soc. Metals 24 (1936) 789–830 [zit. nach CZ. 108 (1937) I, 4605].

□ Intermetallische Verbindungen. G. Grube: Neuere Methoden und Ergebnisse über den Nachweis intermetallischer Verbindungen. G. Hägg: Die Struktur intermetallischer Phasen. W. Biltz: Über Energie- und Raumfragen bei der Bildung intermetallischer Verbindungen. E. Vogt: Magnetismus und chemische Bindung in intermetallischen Phasen. Einl. v. W. Klemm. 74 S., 8°, 48 Tab., 28 Abb. RM. 1.50. Verlag Chemie, G. m. b. H., Berlin 1937.

I. W. Isaitschew and M. V. Troitsky, Transformations in eutectoid Cu–Be alloys. X-rays Appl. Mat. Res. 1936, 269–274, 6 Fig. — *Debyeogramme.*

V. I. Iveronova and H. S. Schdanow, X-ray study of the  $\alpha$ -brass recrystallization. X-rays Appl. Mat. Res. 1936, 369–377, 4 Fig.

G. E. M. Jauncey and W. A. Bruce, Atomic structure and vibrations in zinc crystals. IV. Diffuse scattering of X-rays at different temperatures. Physic. Rev. [2] 51 (1937) 1062–1065, 3 Fig. — VI. Determination of electron asymmetry and the two principal characteristic temperatures. ib. 1067–1073, 3 Fig. — *Kristall-Physik. Abhandlung.*

G. E. M. Jauncey and E. M. McNatt, Electron asymmetry in the atoms of zinc crystals. Physic. Rev. [2] 52 (1937) 256. — *Vortragsreferat.*

W. P. Jesse, Variation of the atomic structure factor of nickel with wave length in the region of the nickel K absorption limit. Physic. Rev. [2] 51 (1937) 999. — *Vortragsreferat.*

E. R. Jette, Anwendungen der Röntgenstrahlen in der Metallurgie. Annu. Survey Amer. Chem. 10 (1936) 117–123 [zit. nach CZ. 108 (1937) II, 125].

F. W. Jones and C. Sykes, The superlattice in  $\beta$ -brass. Proc. Roy. Soc. London [A] 161 (1937) 440–446, 3 Fig. — *Röntg. Untersuchung.*

E. Kaminski and G. Kurdjumow, Über eine diffusionslose Umwandlung der  $\beta$ -Phase in Kupfer-Zink-Schmelzen. Z. techn. Physik USSR. 6 (1936) 984–989, 4 Fig. — *Röntgenom. Untersuchung.*

V. Karchagin and B. Isaev, Über die Energie der Röntgenstrahlen  $\lambda = 0,560 \text{ \AA}$ , welche von Metallspiegeln unter verschiedenen Winkeln reflektiert werden. J. exper. theor. Physik USSR. 6 (1936) 941–957, 8 Fig.

M. Karpova, Direction of growth of the grains during the recrystallization of monocrystalline zinc. J. exp. theor. Phys. USSR. 7 (1937) 305–311 [zit. nach CA. 31 (1937) 4176<sup>7</sup>].

W. J. Kasatotschkin, Slow electrons diffraction in evaporated tungsten. X-rays Appl. Mat. Res. 1936, 540–551, 3 Fig.

L. N. Katzaurov, Orientation of  $\alpha$ -iron crystals obtained by reduction of

$\text{Fe}_2\text{O}_4$ . J. Phys. Chem. Russ. 9 (1937) 292–293 [zit. nach BCA. A I. August 1937, 400].

J. A. A. Ketelaar, The crystal structure of alloys of zinc with the alkali and alkaline earth metals and of cadmium with potassium. J. chem. Physics 5 (1937) 668. — *Gitterkonstanten von  $\text{RZn}_{13}$  ( $\text{R} = \text{Na, K, Ca, Sr, Ba}$ ), vollständige Bestimmung von  $\text{KCd}_{13}$ .*

G. Komovsky and A. Maximow, X-ray study of  $\text{Al-Li}$ -compound and an investigation of the  $\text{Al-Li}$ -equilibrium diagrams. X-rays Appl. Mat. Res. 1936, 122–125, 1 Fig.

A. P. Komar, Structure of the plastically deformed real metals. X-rays Appl. Mat. Res. 1936, 329–340, 15 Fig. — *Schematisches Modell der Struktur eines deformierten Kristalls mit einer Gleitfläche.*

S. Konobeevsky, X-rays study of the hardening phenomena in alloys. X-rays Appl. Mat. Res. 1936, 193–216, 7 Fig. — *Übersicht.*

G. F. Kosolapow and A. K. Trapeznikow, X-rays analysis of the  $\beta$ -phase of the  $\text{Cu-Be}$  and  $\text{Al-Zn}$  alloys at high temperatures. X-rays Appl. Mat. Res. 1936, 274–278, 1 Fig.

G. F. Kosolapow and A. K. Trapeznikow, On the X-rays analysis of the metallic binary alloys at high temperatures. X-rays App. Mat. Res. Moscow, 1936, 502–505.

G. Kosolapov and A. Trapeznikov, On the structure of beryllium. J. exper. theor. Physik USSR. 6 (1936) 1163–1176. — *Pulveraufnahmen.*

G. F. Kosolapov, A. Trapeznikov, Röntgenographische Bestimmung der thermischen Ausdehnungskoeffizienten für Beryllium und Zinn. J. exper. theor. Physik USSR. 6 (1936) 577–583, 2 Fig. — *Gitterkonstanten.*

G. F. Kosolapow, Röntgenographische Bestimmung des Wärmeausdehnungskoeffizienten von Eisennitriden. Metal-

lurgist 1936, Nr. 11, 79–86 [russ.; zit. nach CZ. 108 (1937) II, 187].

A. I. Krynitsky, Diffusion in solid metals. II. Metals Alloys 8 (1937) 173–179, 8 Fig. — *Pulveraufnahmen im Cu-Au-System.*

G. Kurdjumow, Phase transformation in alloys. X-rays Appl. Mat. Res. 1936, 173–192, 9 Fig. — *Allg. Abhandlung.*

G. Kurdjumow and T. Stelletzky, A new metastable phase in the hypereutectoid  $\text{Cu-Al}$  alloys. X-rays Appl. Mat. Res. 1936, 254–258, 1 Fig. — *Pulveraufnahmen.*

N. F. Laško, B. J. Petrenko, Diffusion on metals in solid state, according to the lattice parameters and to the melting temperature of metals. J. physik. Chem. USSR. 8 (1936) 597–599.

J. A. Lau, Röntgenographische Untersuchungen über die Feinstruktur von Graphit aus Grauguß und von Temperkohle. Forschungsarb. Metallk. Röntgenmetallogr. Folge 22 (1937) 5–36 [zit. nach CZ. 108 (1937) II, 1254].

F. Laves und K. Moeller, Über die Mischkristallreihe  $\text{Mg-AgCd}_3$  im ternären System Magnesium-Silber-Kadmium. Z. Metallkde. 29 (1937) 185–189, 8 Fig. — *Glanzwinkeländerung mit Zusammensetzung.*

H. Lay, Mikroskopische und röntgenographische Untersuchung der Ausscheidung bei Nickel-Beryllium-Legierungen. Z. Metallkde. 29 (1937) 32–33, 2 Fig. — *Änderung der Gitterkonstante.*

E. Martin, Elastizität und Streckgrenze bei Kurz- und Dauerversuchen im Röntgenbild. Zwanglose Mitt. Dtsch.-Österr. Verb. Materialprüfung. Technik Nr. 29 (1937) 428. — *Debye-Scherrer-Diagramme.*

A. Maximow und G. Komowski, Röntgenographische Untersuchung des Systems  $\text{Mg-Li}$ . Z. techn. Physik USSR. 6 (1936) 1608–1615, 3 Fig.



R. F. Mehl and E. L. McCandless, Oxide films on iron. *Metals Techn.* 4 (1937) T. P. 780, 23 pp. [zit. nach *Metals Alloys* 8 (1937) MA 374].

K. H. Meyer et J. F. Sievers, Sur l'apparition de l'élasticité du caoutchouc dans le sélénium. *Arch. Sci. phys. nat. Genève* [5] 19 (1937) Séances 27. — *Beziehung zur Struktur*.

W. Fr. Meyer, Untersuchung an Kobalt und im System Kobalt-Kohlenstoff. *Z. Kristallogr. [A]* 97 (1937) 145–169, 6 Fig. — *Debyeogramme*.

R. D. Miller, Geiger-Müller counter measurements of reflected *MoK $\alpha$*  X-rays from powdered zinc. *Physic. Rev.* [2] 51 (1937) 959–963 und 999–1000, 2 Fig. — *F-Werte*.

V. Montoro, Precise measurement of the unit-cell constant for iron. *Met. Ital.* 29 (1937) 8–41 [zit. nach *CA* 31 (1937) 4178<sup>3</sup>].

I. Náray-Szabó, Über Metalle und Legierungen. *Magyar Chem. Folyóirat* 48 (1937) 8–13 [zit. nach *CZ* 108 (1937) II, 529].

H. Neumann, A. Büchner und H. Reinboth, Mechanisch weiche Dauermagnetlegierungen aus Kupfer, Nickel und Eisen. *Z. Metallkde.* 29 (1937) 173–185, 27 Fig. — *Pulveraufnahmen an einer Legierung 20 Ni, 20 Fe, 60 Cu*.

H. Nowotny und F. Halla, Röntgenographische Untersuchungen im System *Mn-As*. I. *Z. physik. Chem. [B]* 36 (1937) 322–324, 1 Fig. — *Vollständige Bestimmung von  $MnAs$  und  $Mn_2As$* .

I. Obinata und M. Hagiya, On the equilibrium diagram of the silver-rich silver-aluminium alloys. *Mem. Ryojun Coll. Engng.* 10 (1937) No. 1, 1–10, 4 Fig. — *Pulveraufnahmen*.

S. Ogawa, On the crystal structure of sputtered nickel films. *Sci. Rep. Tohoku Imp. Univ.*, 1 Ser., 26 (1937) 93–105, 6 Fig.

E. A. Owen and E. W. Roberts, The crystal parameters of osmium and

ruthenium at different temperatures. *Z. Kristallogr. [A]* 96 (1937) 497–498. — *Gitterkonstanten*.

Ch. H. Page, Van der Waals forces between helium atoms. *Physic. Rev.* [2] 51 (1937) 1002. — *Vortragsreferat*.

L. Palatnik, Röntgenographische Untersuchung elektrolytischer Niederschläge. *Z. techn. Physik USSR.* 6 (1936) 1624–1633, 19 Fig.

L. S. Palatnik, Untersuchung des Systems *N-Stahl*. *Z. techn. Physik USSR.* 6 (1936) 583–605, 34 Fig. — *Röntgenuntersuchung*.

H. Perltitz, E. Aruja, Die Gold-Natrium-Verbindung *Au<sub>2</sub>Na*. *Naturwiss.* 25 (1937) 461. — *Vollständige Bestimmung*.

P. Rahlfs, Über einige neue ternäre Verbindungen mit einer Überstruktur des  $\beta$ -Messings. *Metallwirtsch.* 16 (1937) 640–643. — *Bestimmung von  $\beta$ -(Cu, Ni)<sub>2</sub>Sn,  $\beta$ -(Cu, Ni)<sub>2</sub>Sb,  $Ni_2MgSb$  und  $Ni_2MgSb$* .

M. Renninger, Röntgenometrische Beiträge zur Kenntnis der Ladungsverteilung im Diamantgitter. *Z. Kristallogr. [A]* 97 (1937) 107–121, 5 Fig. — *Kristallphysik. Abhandlung*.

P. Reynolds and W. Hume-Rothery, The constitution of silver-rich antimony-silver alloys. *J. Inst. Metals* 60 (1937) 645–654 [zit. nach *RB* 8 (1937) H. 7, 4].

G. Rienäcker, Feinbauänderungen in metallischen Mischkristallen und ihre Auswirkung auf die Eigenschaften dieser Legierungen als Katalysatoren. *Metallwirtsch.* 16 (1937) 633–634. — *Überblick*.

V. M. Rowinsky and N. K. Kogina, X-rays investigation of the solid solutions *Mg-Cd*. *X-rays Appl. Mat. Res.* 1936, 134–136, 1 Fig.

M. I. Sacharowa, Röntgenographische Bestimmung der Grenzlöslichkeit in festen Lösungen von *Hg* in *Au*. *J. techn. Physik* 7 (1937) 171–174 [russ.; zit. nach *CZ* 108 (1937) II, 44].



H. S. Shdanow, Geometry of the plastic deformation in metals. X-rays Appl. Mat. Res. Moscow, 1936, 302–329, 17 Fig.

J. C. Slater, Electronic structure of alloys. J. appl. Physics 8 (1937) 385–390, 4 Fig. — *Überblick*.

S. D. Smith and W. P. Davey, An X-ray study of the  $A r_3$  and  $A c_3$  points for pure Fe and Fe–Ni alloys. Physic. Rev. [2] 51 (1937) 1010. — *Vortragsreferat*.

P. A. Thießen und H. Schütza, Zusammenhänge zwischen Feinbau von Kristallflächen und der Struktur der auf ihnen entstehenden Reaktionsschichten. Z. anorg. allg. Chem. 233 (1937) 35–40, 7 Fig. — *Untersuchung an angelaufenen Cu-Flächen*.

A. K. Trapeznikow, On the structure of  $CuAl_2$ . X-rays Appl. Mat. Res. 1936, 119–122, 2 Fig. — *Strukturbestimmung*.

A. K. Trapeznikow und G. F. Kosolapow, X-ray determination of the cadmium expansion coefficient. X-rays Appl. Mat. Res. 1936, 505–506. — *Bestimmung der Gitterkonstanten von Cd im Temperaturintervall 26°–150°*.

W. Trzebiatowski, Precise determination of the space-lattice constants of diamond and graphite. Roczniki Chem. 17 (1937) 73–82 (German 82) [zit. nach CA. 31 (1937) 4177\*].

Vinogradow, On the Mg and Mg–Al alloy recrystallization beginning. X-rays Appl. Mat. Res. 1936, 390–392, 4 Fig. — *Röntgenaufnahmen*.

L. Wereschtschagin und G. Kurdjumow, X-rays examination of the magnetic Fe–Ni–Al alloys after heat treatment. X-rays Appl. Mat. Res. 1936, 296–298. — *Übersicht*.

E. O. Wollan and G. G. Harvey, The effect of temperature on the intensity of reflexion of X-rays from zinc crystals. Physic. Rev. [2] 51 (1937) 1054–1064, 4 Fig. — *Physik. Abhandlung*.

M. I. Zakharova, Study of copper-beryllium alloys. Metallurg 11 (1936) 101–105 [russ.; zit. nach Metals Alloys 8 (1937) MA 373].

F. K. Ziegler and L. B. Haughwout, Note of the grain size of cast Ni–Cr heat-resisting alloys. Metals Alloys 8 (1937) 225–229, 16 Fig. — *Rückstrahlaufnahmen*.

D. P. Zosimovich and M. V. Buchkovskii, X-ray study of coatings of alloys deposited in galvanic elements. Mem. Inst. Chem. Ukrain. Akad. Sci. 2 (1935) 45–52 (in German 52–53) [zit. nach CA. 31 (1937) 4603\*].

## 2. Hydride. Boride. Karbide. Silizide. Nitride. Arsenide. Antimonide. Wismutide.

M. Bassière, Sur la structure de l'azoture de cadmium. C. R. Acad. Sci. Paris 204 (1937) 1573–1574. — *Gitterkonstanten, Raumgruppe*.

S. H. Bauer, The structure of diborane. J. Amer. chem. Soc. 59 (1937) 1096–1103, 3 Fig. — *Vollständige Bestimmung mittelst Elektronenbeugung*.

G. Hägg, Röntgenographische und mikroskopische Untersuchung von Nitridschichten in nitrierten Stählen. Ing. Vet. Akad. Handl. Nr. 143 (1937) 5–16 [zit. nach CZ. 108 (1937) II, 847].

G. A. Harcourt, The distinction between enargite and famatinite (luzonite). Amer. Mineralogist 22 (1937) 517–525, 4 Fig. — *Pulveraufnahmen*.

A. Iandelli e E. Botti, Sulla struttura cristallina dei composti delle terre rare; metalloidi del 5 gruppo. — Azoturi di lantanio, cerio e praseodimio. Atti R. Accad. Naz. Lincei, Rend., Cl. Sci. fis. etc. [6] 25 (1937–XV) 129–132. — *Gitterkonstanten von LaN, CeN, PrN*.

B. Levitsky, On the solubility of the tungsten carbid and titanium carbid in nickel. X-rays Appl. Mat. Res. 1936, 140–146, 3 Fig. — *Abhängigkeit der Gitterperiode von WC-Gehalt in Ni*.

- St. v. Náray-Szabó, Die Struktur des Zirkoniumsilizids  $ZrSi_2$ . Z. Kristallogr. [A] 97 (1937) 223–228, 4 Fig. — *Vollständige Neubestimmung*.
- L. S. Palatnik, Investigation of Fe–C–N-system. X-rays Appl. to Mat. Res. 1936, 153–161, 8 Fig. — *Strukturbestimmung einiger Nitride*.
- J. P. Selassky, The problem of the structure of the cyanized layer. X-rays Appl. Mat. Res. 1936, 146–153, 7 Fig. — *Pulveraufnahmen*.
- G. S. Shdanow und G. W. Lirman, Die Kristallstruktur von GaN. J. exp. theor. Physik 6 (1936) 1201 [russ.; zit. nach CZ. 108 (1937) I, 4739]. — *Wurtzit-typus*.
- 3. Oxyde. Hydroxyde.**
- L. A. Afanassjew und S. W. Rodin, Röntgenographische Untersuchung der Streifen im Fourcaultfensterglas. Keramik und Glas 12 (1936) 26–27 [russ.; zit. nach CZ. 108 (1937) I, 4674]. — *Nachweis von Cristobalit*.
- C. A. Beevers and M. A. S. Ross, The crystal structure of "beta alumina"  $Na_2O \cdot 11 Al_2O_3$ . Z. Kristallogr. [A] 128 (1937) 59–66, 2 Fig. — *Vollständige Bestimmung*.
- V. V. Bogdanovich, Microscopical and X-ray investigations of transparent and opaque quartz. Mem. Soc. Russ. Minér. [II] 1936, 65, 2, 241–246, 5 Fig.
- I. B. Borowsky, M. A. Blochin, X-ray examination of the metamict state of some zircons. Trans. Lomonosoff Inst. Ac. Sci. USSR. 7 (1936) 197–204.
- I. B. Borowsky and M. A. Blochin, X-rays study of the zirconium metamict state. X-rays Appl. Mat. Res. 1936, 453–458. — *Ergebnisse der Untersuchung zweier Gruppen von Zirkonen verschiedener metamikter Zersetzung*.
- E. Brandenberger, Röntgenographische Untersuchungen an chemisch anomalen Zirkonen. Schweiz. Min. Petr. Mitt. 17 (1937) 164–168. — *Gitterkonstanten von  $Zr_2O_3Si_2$* .
- B. K. Brunovsky and E. J. Rode, X-rays examination of the dehydration products of the iron oxide natural hydrates. X-rays Appl. Mat. Res. 1936, 459.
- M. J. Buerger, S. B. Hendricks, Polymorphism of antimony trioxide and the structure of the orthorhombic form. J. chem. Physics 5 (1937) 600. — *Vollständige Bestimmung*.
- Y. Cauchois, H. Hulubei et J. Weigle, Réflexions simultanées des rayons X dans le quartz. Helv. phys. Acta 10 (1937) 218–224, 5 Fig. — *Physik. Abhandlung*.
- G. L. Clark and D. H. Reynolds, Chemistry of zirconium dioxide. X-ray diffraction studies. Ind. Eng. Chem., Ind. edit. 29 (1937) 711–715, 4 Fig. — *Pulveraufnahmen bei Erhitzung von Zirkonylchlorid und -hydroxyd*.
- S. Elg, Präzisionsbestimmung der Gitterkonstante von Quarz und Neumessung der  $K\alpha$ -Wellenlängen der Elemente 45 Rh, 46 Pd und 47 Ag. Z. Physik 106 (1937) 315–321.
- G. I. Finch and S. Fordham, The structure and formation of thin films (studied by electron diffraction). Chem. Ind., London 56 (1937) 632–639, 5 Fig. — *Überblick*.
- J. Garrido, Étude structurale de la deshydratation du diaspor et de la brucite. Bol. Acad. Cie. exact., fis. y nat. Madrid 2 (1936) Num. 7, 1–3 (span. u. frz.). — *Untersuchung am Diaspor und Brucit*.
- M. P. Golovkov, Structure and morphological characteristics of ice crystals. J. Gen. Chem. Russ. 7 (1937) 335–340 [zit. nach BCA. A I. June 1937, 287].
- J. Goubeau und W. Klemm, Über die Elektronenaffinität der Hydroxylgruppe. II. Z. physik. Chem. [B] 86 (1937) 362–370, 3 Fig. — *Gitterenergieberechnung der Alkalihydroxyde*.

T. Iimori, Electron diffraction studies of oxides formed on iron. *Nature*, London **140** (1937) 278, 1 Fig.

I. Iitaka, S. Miyake and T. Iimori, Examination of passive iron by electron diffraction. *Nature*, London **189** (1936) 156. — *Netzebenenperioden von  $Fe_3O_4$  und  $\gamma\text{-}Fe_2O_3$* .

S. Kondo and T. Yamauchi, Inversion of quartz to tridymite, IX—X. *J. Soc. chem. Ind., Japan* [Suppl.] **40** (1937) 233 B. — *Verwertung von Röntgenaufnahmen*.

E. E. Kostyleva, On the cause of specific weight divergences of zircons. *Trans. Lomonosoff Inst. Ac. Sci. USSR*. **7** (1936) 207—224. — *Die Erklärung des metamikten Zerfalls von Zirkon durch den Zerfall seines Gitters*.

A. N. Kronhaus, Eine Untersuchung über die Wirkung der Röntgenstrahlen auf Kupferoxydulspererschichtphotozellen im Vakuum. *Physik. Z. Sowjetunion* **9** (1936) 461—465, 6 Fig.

S. Krzyżaniński, Sur les ferrites potassiques. *Roczniki Chemii* **17** (1937) 146—153 [poln.; dtsh. Zus.]. — *Gitterkonstanten von  $K_2O \cdot 2Fe_2O_3$* .

S. Loria and J. Klinger, Diffraction experiments with electrons of moderate energy. *Bull. Acad. Polonaise* [A] **1937**, 15—22 [zit. nach BCA. A I. July 1937, 351]. — *Untersuchung an  $ZnO$* .

L. R. Maxwell, S. B. Hendricks and L. S. Deming, The molecular structure of  $P_4O_6$ ,  $P_4O_8$ ,  $P_4O_{10}$  and  $As_4O_6$  by electron diffraction. *J. chem. Physics* **5** (1937) 626—637, 10 Fig. — *Abstände usw.*

R. F. Mehl and E. L. McCandless, Oxide films on iron. *Metals Techn.* **4** (1937) T. P. 780, 23 pp. [zit. nach Metals Alloys **8** (1937) MA 371].

D. G. Nicholson, Calcined mixtures of lithium and titanium dioxide. X-ray diffraction study. *Ind. Eng. Chem., Ind. edit.* **29** (1937) 716—717, 4 Fig. — *Pulveraufnahmen*.

W. Nieuwenkamp, Über die Struktur von Hoch-Cristobalit. *Z. Kristallogr.* [A] **96** (1937) 454—458, 3 Fig. — *Rotierende O-Atome oder statistische Verteilung*.

E. J. Rode and B. V. Brunovsky, Physico-chemical study of the Ural iron ores. IV. Roentgenographical study of natural iron hydrates and oxydes. Iron ore deposits of the Alapajevsk type on the Eastern Slope of the Middle Ural and their genesis. II. **1936**, 223—255, 5 Fig., 14 Tab.

N. J. Seljakov, Die Natur des gewöhnlichen Eises. *C. R. (Doklady) Acad. Sci. USSR*. [N. S.] **14** (1937) 183—188 [zit. nach CZ. **108** (1937) I, 4605]. — *Gitterkonstanten*.

A. Simon (Nach Versuchen von H. Fröhlich), Über das System Mangan-oxyd/Wasser (Beiträge zur Kenntnis von Hydrogelen. XIII. Mitt.). *Z. anorg. allg. Chem.* **232** (1937) 369—384, 3 Fig. — *Pulveraufnahmen an  $Mn(OH)_2$ ,  $MnO \cdot \frac{1}{2}H_2O$ ,  $MnO$ , oxydierten Hydraten; Gitterkonstanten von synth.  $Mn(OH)_2$  und von einem oxydierten Hydrat*.

N. A. Šišakov (N. A. Shishacow), An investigation of structures of silica glass, puzzolans and clays by means of electron diffraction. *C. R. (Doklady) Acad. Sci. URSS*. [N. S.] **15** (1937) 127—130, 1 Fig.

H. Sponer and M. Bruch-Willstätter, The lattice-energy of solid  $CO_2$ . *Physic. Rev.* [2] **51** (1937) 1002. — *Vortragsreferat*.

P. A. Thießen and H. Schütza, Zusammenhänge zwischen Feinbau von Kristallflächen und der Struktur der auf ihnen entstehenden Reaktionsschichten. *Z. anorg. allg. Chem.* **233** (1937) 35—40, 7 Fig. — *Untersuchung an angelaufenen Cu-Flächen*.

G. Vaux, X-ray studies on pyrolusite (including polianite) and psilomelane. *Mineral. Mag.* **24** (1937) 521—526. — *Gitterkonstanten*.



H. B. Weiser und W. O. Milligan, Röntgenstudien von wasserhaltigen Oxyden. VII. Eisenoxyd. Colloid Symposium Monogr. 11 (1935) 25–34 [zit. nach CZ. 108 (1937) II, 187].

#### 4. Sulfide. Sulfosalze. Selenide. Telluride.

F. A. Bannister and M. H. Hey, The identity of penroseite and blockite. Amer. Mineralogist 22 (1937) 319–324, 3 Fig. — *Gitterkonstanten*.

W. Biltz, Notiz über Selenide und Telluride von Iridium und Rhodium. Z. anorg. allg. Chem. 233 (1937) 282–285. — *Debyeogramme verwertet*.

W. Biltz, J. Laar, P. Ehrlich und K. Meisel, Beiträge zur systematischen Verwandtschaftslehre 74. Über die Sulfide des Iridiums. Z. anorg. allg. Chem. 233 (1937) 257–284, 7 Fig. — *Debyeogramme*.

N. W. Buerger, The unit cell and space group of sternbergit,  $AgFe_2S_3$ . Amer. Mineralogist 22 (1937) 847–854, 6 Fig. — *Gitterkonstanten, Raumgruppe*.

W. Klemm und A. Koczy, Über die Selenide der seltenen Erden. Z. anorg. allg. Chem. 233 (1937) 84–96, 1 Fig. — *Pulveraufnahmen an  $La_2Se_4$ ,  $Pr_2Se_4$ ;  $\alpha$ -Form von  $La_2Se_3$ ,  $Ce_2Se_3$ ,  $Pr_2Se_3$ ,  $Nd_2Se_3$ ;  $\beta$ -Form von  $Sm_2Se_3$ ,  $Dy_2Se_3$ ;  $\gamma$ -Form von  $Er_2Se_3$ ,  $Yb_2Se_3$ ;  $\gamma$ -Form von  $Y_2Se_3$ ,  $Sc_2Se_3$* .

K. Lamcke, Gefügeanalytische Untersuchungen am Anhydrit nebst einem Beitrag zu den optischen und röntgenoptischen Methoden der Gefügeanalyse. Schr. Min.-Petr. Inst. Univ. Kiel, H. 4, 1936, 39 S., 12 Fig. — *Lauerückstrahlungen an gebogenen NaCl-Kristallen; Röntgenaufnahmen an Bleiglanzpharmisch, Pyritspiegel und Schalenblende*.

T. Neugebauer, Calculation of ion deformation in the lattice of wurtzite. Math. naturw. Anz. ungar. Akad. Wiss. 55 (1937) 403–409 (in German) [zit. nach CA. 31 (1937) 5238<sup>4</sup>].

N. Riehl, Aufbau und Wirkungsweise leuchtfähiger Zinksulfide und anderer

Luminophore. Ann. Physik [5] 29 (1937) 636–664, 6 Fig. — *Beziehung zu Fehlstellen*.

G. Tunell and C. J. Ksanda, The space-group and unit-cell of sylvanite. Amer. Mineralogist 22 (1937) 728–730, 1 Fig. — *Gitterkonstanten, Raumgruppe von (Au, Ag)Te<sub>2</sub>*.

#### 5. Halogenide.

C. R. Baily, J. B. Hale and J. W. Thompson, The molecular structure of boron trifluoride,  $BF_3$ . Proc. Roy. Soc. London [A] 161 (1937) 107–114, 2 Fig. — *Molekülbau*.

A. Baroni, Sulla non esistenza del bromuro bismutoso  $BiBr_3$ . Atti R. Accad. Naz. Lincei. Rend., Cl. Sci. fis. etc. [6] 25 (1937) 195–196. — *Röntg. Prüfung*.

Chr. Finbak und O. Hassel, Kristallstruktur und Molekülbau von  $CJ_4$  und  $CBr_4$ . Z. physik. Chem. [B] 36 (1937) 301–308, 2 Fig. — *Gitterkonstanten, Molekülstruktur*.

A. H. Gregg, G. C. Hampson, G. I. Jenkins, P. L. F. Jones and L. E. Sutton, The electron diffraction investigation of some inorganic halides. Trans. Faraday Soc. 33 (1937) 852–874, 11 Fig. — *Untersuchungen an  $PBr_3$ ,  $PI_3$ ,  $AsBr_3$ ,  $AsI_3$ ,  $SbCl_3$ ,  $SbI_3$ , Quecksilberchlorid, -bromid, -jodid, -dimethyl,  $BCl_3$* .

R. B. Jacobs, X-ray diffraction patterns from crystalline substances at very high hydrostatic pressures. Physic. Rev. [2] 51 (1937) 999. — *Apparatbeschreibung; NaCl-Typus von AgI bei 3700 Atm. und 25° C. (Vortragreferat)*.

L. J. Klinkenberg, Die Konstitution der Nitrosylverbindungen. Kristallstruktur des Nitrosylperchlorats und des Nitrosylfluorids. Rec. Trav. chim. Pays-Bas 56 (1937) 749–754, 2 Fig. — *Gitterkonstanten*.

V. Kolpinski, Diffraction of electrons from oriented crystals. J. exper. theor.



Physik USSR. **6** (1936) 932–957, 16 Fig. — *Diffraction schneller Elektronen in einer dünnen polykristallinen Schicht von NaCl.*

V. G. Kuznecov, Röntgenographische Untersuchung der anormalen Festlösungen von Ammoniumchlorid mit den in wässrigen Lösungen sich bildenden Chloriden von Mangan, Kobalt und Nickel. C. R. (Doklady) Acad. Sci. URSS [N. S.] **15** (1937) 469–471, 1 Fig. — *Gitterkonstanten.*

K. Lamcke, Gefügeanalytische Untersuchungen am Anhydrit nebst einem Beitrag zu den optischen und röntgenoptischen Methoden der Gefügeanalyse. Schr. Min.-Petr. Inst. Univ. Kiel, H. **4**, 1936, 39 S., 12 Fig. — *Lauerückstrahlungen an gebogenen NaCl-Kristallen; Röntgenaufnahmen an Bleiglanzharz, Pyritspiegel und Schalenblende.*

R. Landshoff, Quantum mechanical calculation of the lattice energy of NaCl. Physic. Rev. [2] **52** (1937) 246. — *Vortragsreferat.*

J. Leonhardt, Gefüge und Umformung von Salzmassen mit Bezug auf Vorgänge, die an den festen Zustand gebunden sind. »Kali, verwandte Salze und Erdöl« 1937, H. 9–11, 11 S. Verlag W. Knapp, Halle (Saale), 7 Fig. — *Pulverdiagramme von gepreßtem Steinsalzpulver.*

L. R. Maxwell, S. B. Hendricks and V. M. Mosley, Interatomic distances of the alkali halides. Physic. Rev. [2] **51** (1937) 4000–4001. — *Gitterkonstanten (Vortragsreferat).*

A. May, The lattice energies and transition temperatures of caesium chloride and ammonium chloride. Physic. Rev. [2] **52** (1937) 339–352, 5 Fig. — *Theor. Abhandlung.*

R. C. L. Mooney, The crystal structure of potassium tetrachloride. Physic. Rev. [2] **51** (1937) 998. — *Gitterkonstanten, Raumgruppe (Vortragsreferat).*

St. v. Náray-Szabó und K. Sasvári, Die Raumgruppe des Bariumchlorid-Dihydrats  $BaCl_2 \cdot 2H_2O$ . Z. Kristallogr. [A] **97** (1937) 235–237.

A. Neuhaus, Verwachsungsgesetz und Mischungsmechanismus der anomalen Mischkristalle vom Typus des Eisensalmiaks. Z. Kristallogr. [A] **97** (1937) 28–58, 11 Fig. — *Nahe strukturelle Analogien zwischen  $CoCl_2 \cdot 2H_2O$ ,  $CuCl_2 \cdot 2H_2O$  und  $CuCl_2 \cdot 2NH_4Cl \cdot 2H_2O$ .*

Z. Pinsker and L. Tatarinova, Diffraction of electrons on the crystallized NaCl. II. J. exper. theor. Physik USSR. **6** (1936) 13–30, 17 Fig. — *Studium der Elektronendiffraktion von NaCl, aus einer Lösung kristallisiert.*

P. A. Thießen und Th. Schoon, Ein handliches Elektron-Beugungsgerät und seine Anwendung zur Bestimmung des inneren Potentials von Ionenkristallgittern. Z. physik. Chem. [B] **36** (1937) 195–215, 14 Fig. — *Apparatbeschreibung; Messung an KCl.*

J. Weigle et H. Saïni, Sur la transformation du chlorure d'ammonium lourd. Arch. Sci. phys. nat. Genève, Séances [5] **19** (1937) 28–29. — *Röntg. Untersuchung.*

C. D. West, Sulfur-iodide crystals  $RJ_3 \cdot 3S_8$ : Structure unit and optical properties. Z. Kristallogr. [A] **96** (1937) 459–465. — *Gitterkonstanten.*

## 6. Borate.

S. S. Cole, S. R. Scholes and C. R. Amberg, Correction in specific gravity and unit cell size of  $Na_2O \cdot B_2O_3$ . J. Amer. ceram. Soc. **20** (1937) 215.

H. Shōji, On the change of lattice-orientation due to allotropic transformation in boracite, leucite and anhydrous sodium sulphate crystals. Sci. Rep. Tohoku Imp. Univ., 1. Ser. **26** (1937) 86–92, 6 Fig [s. auch: Abstr. from the Bull. Inst. phys. chem. Res. **16** (1937) 37–38]. — *Laueaufnahmen.*

Sü-Mien Fang, Crystal structure of sodium metaborate,  $\text{NaBO}_2$ . J. Amer. ceram. Soc. 20 (1937) 214. — *Vollständige Bestimmung.*

## 7. Karbonate.

N. Elliott, A redetermination of the carbon-oxygen distance in calcite and the nitrogen-oxygen distance in sodium nitrate. J. Amer. chem. Soc. 59 (1937) 1380—1382, 2 Fig. — *Abstände.*

D. W. Gogoberidze and E. G. Ananiaschwily, The twinning of calcite. X-rays Appl. Mat. Res. 1936, 377—382, 12 Fig. — *Untersuchung des Gitterzustandes von Kalzit nach der mechanischen Zwillingsbildung.*

L. Walter-Lévy, Chlorocarbonate basique de magnésium. C. R. Acad. Sci. Paris 204 (1937) 1943—1946. — *Pulveraufnahmen.*

L. Walter-Lévy, Carbonates basiques de magnésium. Ann. Chim. [11] 7 (1937) 121—224, 7 Fig. und 3 Tab. — *Netzebenenperioden von Nesquehonit, Hydromagnesit, Hydromagnesit + Giobertit, Giobertit,  $\text{MgCO}_3 \cdot \text{K}_2\text{CO}_3 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ ,  $5\text{MgO} \cdot 4\text{CO}_2 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ ,  $4\text{MgO} \cdot 3\text{CO}_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ ,  $8\text{MgO} \cdot \text{K}_2\text{O} \cdot 6\text{CO}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ ,  $\text{Mg}(\text{OH})_2$ ,  $4\text{MgO} \cdot 2\text{CO}_2 \cdot \text{SO}_3 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ ,  $6\text{MgO} \cdot \text{SO}_3 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$ ,  $\text{MgSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ ,  $4\text{MgO} \cdot \text{SO}_3 \cdot 11\text{H}_2\text{O}$ .*

## 8. Nitrate.

N. Elliott, A redetermination of the carbon-oxygen distance in calcite and the nitrogen-oxygen distance in sodium nitrate. J. Amer. chem. Soc. 59 (1937) 1380—1382, 2 Fig. — *Abstände.*

C. Finback and O. Hassel, The structure of caesium nitrate. J. chem. Physics 5 (1937) 460—461, 2 Fig. — *Strukturvorschlag.*

## 9. Phosphate.

T. F. W. Barth, Crystallographic studies in the vivianite group. Amer. Mineralogist 22 (1937) 325—341, 4 Fig. —

*Gitterkonstanten von Vivianit, Erythrit, Cabrerit, Bobierit; Raumgruppe von Vivianit, Erythrit und Cabrerit.*

A. Ferrari e C. Colla, Ricerche sui sali dei cationi esaidrati. — I. Iposofiti esaidrati di metalli bivalenti. Gazz. chim. Ital. 67 (1937) 294—304, 3 Fig. — *Bestimmung der Struktur.*

B. Gossner, Über Sulfate und Phosphate mit ähnlichem Kristallgitter. Z. Kristallogr. [A] 96 (1937) 488—492. — *Gitterkonstanten von Alunit und Hamlit; Strukturvorschlag.*

J. W. Gruner and D. McConnell, The problem of the carbonate-apatites. Z. Kristallogr. [A] 97 (1937) 208—215, 1 Fig. — *Strukturuntersuchung.*

H. Menzel and W. Hagen, Studien an Alkaliphosphaten und -arsenaten. IV. Sekundäres Natriumarsenat. Z. anorg. allg. Chem. 233 (1937) 209—235, 11 Fig. — *Debyeogramme.*

G. Nagelschmidt, A new calcium silicophosphate. J. chem. Soc. London 1937, 865—867. — *Netzebenenperioden von  $7\text{CaO} \cdot \text{P}_2\text{O}_5 \cdot 2\text{SiO}_2$ .*

L. Pauling and H. Sherman, The crystal structure of aluminium methaphosphate,  $\text{Al}(\text{PO}_3)_3$ . Z. Kristallogr. [A] 96 (1937) 481—487, 2 Fig. — *Vollständige Bestimmung.*

P. Perpstra, On the crystallography of brushite. Z. Kristallogr. [A] 97 (1937) 229—233, 5 Fig. — *Gitterkonstanten, wahrscheinliche Raumgruppe.*

## 10. Arsenate. Antimonate. Wismutate.

T. F. W. Barth, Crystallographic studies in the vivianite group. Amer. Mineralogist 22 (1937) 325—341, 4 Fig. — *Gitterkonstanten von Vivianit, Erythrit, Cabrerit, Bobierit; Raumgruppe von Vivianit, Erythrit und Cabrerit.*

C. S. Hurlbut, Jr., On synadelphite and plumbosynadelphite. Amer. Mineralogist 22 (1937) 526—533, 3 Fig. — *Gitterkonstanten.*

P. Kokkoros, Über die Struktur von Adamin. Z. Kristallogr. [A] 96 (1937) 417–434, 3 Fig. — *Vollständige Bestimmung von  $Zn(ZnOH)AsO_4$ .*

### 11. Chromate.

### 12. Molybdate. Wolframate.

J. H. Sturdivant, Formula of ammonium para molybdate. J. Amer. chem. Soc. 59 (1937) 630–631. — *Gitterkonstanten, Raumgruppe von  $(NH_4)_6Mo_7O_{24} \cdot 4H_2O$ .*

### 13. Sulfate. Sulfite. Thionate.

B. Gossner, Über Sulfate und Phosphate mit ähnlichem Kristallgitter. Z. Kristallogr. [A] 96 (1937) 488–492. — *Gitterkonstanten von Hamlit und Hamlit; Strukturvorschlag.*

St. B. Hendricks, The crystal structure of alunite and the jarosites. Amer. Mineralogist 22 (1937) 773–784, 2 Fig. — *Vollständige Bestimmung.*

J. A. A. Ketelaar, The crystal structure of the ethyl-sulphates of the rare earths and yttrium. Physica 4 (1937) 619–630, 4 Fig. — *Vollständige Bestimmung von  $M(C_2H_5SO_4)_3 \cdot 9H_2O$  ( $M = La, Ce, Pr, Nd, Sm, Gd, Dy, Y$ ).*

M. Kołazkowska, Le changement de couleur dans la barytine sous l'influence des rayons X. C. R. Séances Soc. Sci. Lettr. Varsovie [III] 29 (1936) F. 4–6, 60–62 [poln., mit franz. Zus.].

H. Shóji, On the change of lattice-orientation due to allotropic transformation in boracite, leucite and anhydrous sodium sulphate crystals. Sci. Rep. Tohoku Imp. Univ., 1. Ser. 26 (1937) 86–92, 6 Fig. [s. auch: Abstr. from the Bull. Inst. phys. chem. Res. 16 (1937) 37–38]. — *Lauaufnahmen.*

L. Walter-Lévy, Carbonates basiques de magnésium. Ann. Chim. [11] 7 (1937) 121–224, 7 Fig. und 3 Tab. — *Netzebenenperioden von Nesquehonit, Hydromagnesit, Hydromagnesit + Giobertit,*

*Giobertit,  $MgCO_3 \cdot K_2CO_3 \cdot 4H_2O$ ,  $5MgO \cdot 4CO_2 \cdot 5H_2O$ ,  $4MgO \cdot 3CO_2 \cdot 3H_2O$ ,  $8MgO \cdot K_2O \cdot 6CO_2 \cdot 6H_2O$ ,  $Mg(OH)_2 \cdot 4MgO \cdot 2CO_2 \cdot SO_2 \cdot 7H_2O$ ,  $6MgO \cdot SO_2 \cdot 8H_2O$ ,  $MgSO_4 \cdot 7H_2O$ ,  $4MgO \cdot SO_2 \cdot 11H_2O$ .*

H. B. Weiser and W. O. Milligan, The mechanism of the dehydration of calcium sulfate hemihydrate. II. Observations with large crystal. J. Amer. chem. Soc. 59 (1937) 1456–1458, 2 Fig. — *Pulveraufnahmen  $CaSO_4 \cdot \frac{1}{2}H_2O$ , nach verschiedenen Methoden erhalten.*

### 14. Selenate. Tellurate.

Ch. Palache, Chalcomenite from Bolivia. Amer. Mineralogist 22 (1937) 790–795, 2 Fig. — *Gitterkonstanten, Raumgruppe.*

### 15. Manganate. Rhenate.

### 16. Chlorate.

### 17. Bromate. Jodate.

### 18. Osmiamate. Platinat.

### 19. Aluminate. Silikate. Titanate.

#### Germanate. Zirkonate.

W. W. Arschinov, Amphibol-asbest. Nichterze USSR. (Encyclopedia) I, 1936, 328–385, 6 Fig. — *Allg. krist. Angaben (Struktur).*

H. Berman, Constitution and classification of the natural silicates. Amer. Mineralogist 22 (1937) 342–408, 5 Fig. — *Allgemeine Übersicht.*

W. F. Bradley, R. E. Grim and G. L. Clark, A study of the behavior of montmorillonite upon wetting. Z. Kristallogr. [A] 97 (1937) 216–222, 2 Fig. — *Debyeogramme.*

A. Brammall, J. G. C. Leech and F. A. Bannister, The paragenesis of cookeite and hydromuscovite associated with gold at Ogofau, Carmarthenshire. Mineral. Mag. 24 (1937) 507–520, 9 Fig. — *Drehaufnahmen.*

E. Brandenberger, Röntgenographische Untersuchungen an chemisch ano-



malen Zirkonen. Schweiz. Min. Petr. Mitt. 17 (1937) 164–168. — *Gitterkonstanten von  $Zr_2O_7Si_2$* .

E. Dittler, Über Synthesen neuartiger Mischkristalle. Min. petr. Mitt. 49 (1937) 97–98. — *Vortragsreferat*.

E. Dittler und A. Hofmann, Mischkristalle  $Mg_2Si_2O_6$ – $LiAlSi_2O_6$  und  $Mg_2SiO_4$ – $LiAlSiO_4$ . Chemie Erde 11 (1937) 256–277, 5 Fig. — *Verwertung von Pulveraufnahmen*.

G. I. Finch and S. Fordham, The structure and formation of thin films (studied by electron diffraction). Chem. Ind., London 56 (1937) 632–639, 5 Fig. — *Überblick*.

R. E. Grim, R. H. Bray and W. F. Bradley, The mica in argillaceous sediments. Amer. Mineralogist 22 (1937) 813–829, 2 Fig. — *Netzebenenperioden*.

G. S. Gritsaenko, La minéralogie du gisement de nickel de Tiulenevsk. Ann. Inst. Mines Leningrad 1936, IX, 2a, 1–27, 6 Fig. — *Debyeaufnahmen an Talk, Garnierit, Revdinskite, Nepuit usw.*

J. W. Gruner, Densities and structural relationships of kaolinites and anauxites. Amer. Mineralogist 22 (1937) 855–860, 2 Fig. — *Beziehung zur Struktur*.

J. W. Gruner, Composition and structure of stilpnomelane. Amer. Mineralogist 22 (1937) 912–925, 2 Fig. — *Strukturvorschlag*.

H. Jung, Zur Kenntnis des Montmorillonits. Chemie Erde 11 (1937) 287–293. — *Pulveraufnahmen*.

G. A. Krutov, Dshkessanite — a new chlorine amphibole of the Hastingsite group. Bull. Ac. Sci. USSR. Cl. math.-nat. Sér. Géol. 1936, 2–3, 341–373, 8 Fig. — *Röntgenometrische und spektroskopische Untersuchung*.

J. de Lapparent, A propos de l'attapulgite. Z. Kristallogr. [A] 97 (1937) 237–239, 2 Fig. — *Debyeogramme verwertet*.

J. de Lapparent, Caractère minéralogique des smectites. Ann. Office nat.

Combustibles liquides, 1936, n° 5, 863–943, 34 Fig. — *Röntgenaufnahmen*.

M. Mehmel, Ab- und Umbau am Biotit. Chemie Erde 11 (1937) 307–332, 8 Fig. — *Debyeogramme*.

B. J. Merenkov, P. M. Tatarinov, L. J. Berlinraut, Chrysotil-asbest. Nichterze USSR. (Encyclopedia) I, 1936, 387–536, 42 Fig., 36 Tab. — *Allg. krist. Untersuchung (Struktur)*.

G. W. Morey and E. Ingerson, The pneumatolytic and hydrothermal alteration and synthesis of silicates. Econ. Geol. 32 (1937) Suppl. to No. 5, 607–764, 11 Fig. — *Röntg. Bestimmungsmethoden besprochen*.

W. Noll, Über das Vorkommen von Montmorillonit in einigen Zersetzungsprodukten von Basalten des westlichen Vogelberges. Chemie Erde 11 (1937) 294–306. — *Röntgendiagramme zur Diagnose*.

K. N. Oserov, Andalusit. Nichterze USSR. (Encyclopedia) I, 1936, 175–206, 12 Fig., 6 Tab. — *Allg. krist. Charakteristik (Struktur)*.

A. Pabst, The crystal structure of plazolite. Amer. Mineralogist 22 (1937) 861–868, 1 Fig. — *Vollständige Bestimmung*.

M. A. Peacock, On the crystallography of axinite and the normal setting of triclinic crystals. Amer. Mineralogist 22 (1937) 588–620, 5 Fig. — *Gitterkonstanten*.

M. A. Peacock, On rosenbuschite. Norsk Geol. Tids. 17 (1937) H. 1, 17–30, 3 Fig. — *Gitterkonstanten*.

V. Prever e C. Gorla, Costituzione e proprietà di alcuni materiali argillosi (bentoniti e caolino). Chim. Ind., Milano 19 (1937–XV) 305–312, 10 Fig. — *Pulveraufnahmen*.

S. Rama Swamy and K. Y. Srinivasa Iyengar, X-ray analysis of the structure of a fibrous modification of tourmaline. Proc. Ind. Acad. Sci. [A] 5 (1937) 419–422, 2 Fig. — *Gitterkonstanten*.



W. E. Richmond, On babingtonite. *Amer. Mineralogist* 22 (1937) 630—642, 7 Fig. — *Pulveraufnahmen von Babingtonit und Rhodonit.*

H. Shôji, On the change of lattice-orientation due to allotropic transformation in boracite, leucite and anhydrous sodium sulphate crystals. *Sci. Rep. Tohoku Imp. Univ.*, 1. Ser., 26 (1937) 86—92, 6 Fig. [s. auch: Abstr. from the *Bull. Inst. phys. chem. Res.* 16 (1937) 37—38]. — *Laueaufnahmen.*

H. Strunz, Über Kristallographie und chemische Zusammensetzung von Lawsonit und Lievrit. *Z. Kristallogr. [A]* 96 (1937) 504—506. — *Vergleichende Betrachtungen.*

M. Uchida, The lattice structure of Yamagata bentonite. *J. Soc. chem. Ind., Japan* 39 (1936) 458 [Suppl.] [zit. nach *CA.* 31 (1937) 4558<sup>1</sup>].

S. Wallmark and A. Westgren, X-ray analysis of barium aluminates. *Ark. Kemi. Miner. Geol.* 12 B (1937) No. 35, 4pp. [zit. nach *CA.* 31 (1937) 5648<sup>8</sup>]. — *Gitterkonstanten, Raumgruppe von BaAl<sub>2</sub>O<sub>4</sub>.*

E. Zaniewska-Chlipalska, Sur la composition chimique de quelques adulaires. *Arch. Min. Soc. Scs. Lettres Varsovie* 18 (1937) 20—31 [poln. mit franz. Zus.]. — *Beziehung zur Struktur.*

## 20. Vanadate. Niobate. Tantalate.

### Verbindungen seltener Erden.

A. Schoep et L. de Leenheer, Qu'est-ce que la gummité? *Bull. Soc. belge Géol., Paléont. et Hydrol.* 46 (1937) 309—316, 2 Fig. — *Debyeogramme von Gummit und Curit.*

## 21. Komplexverbindungen.

H. Brasseur et A. de Rassenfosse, Étude cristallographique du nickelocyanure de potassium à trois molécules d'eau. *Z. Kristallogr. [A]* 97 (1937) 239—240. — *Gitterkonstanten.*

H. Brasseur et A. de Rassenfosse, Étude cristallographique de cyanures doubles à base de platine, de palladium et de nickel. *Mém. Acad. Roy. Belg., Cl. Sci.* 16 (1937) 1—407, 21 Fig. — *Gitterkonstanten, Raumgruppe, Atomlagen von Ba und Pt bei BaPt(CN)<sub>4</sub> · 4H<sub>2</sub>O; analog bei BaPd(CN)<sub>4</sub> · 4H<sub>2</sub>O und BaNi(CN)<sub>4</sub> · 4H<sub>2</sub>O. Gitterkonstanten (Raumgruppe?) von CaPt(CN)<sub>4</sub> · 5H<sub>2</sub>O, CaPd(CN)<sub>4</sub> · 5H<sub>2</sub>O. Gitterkonstanten, Raumgruppe von SrPt(CN)<sub>4</sub> · 5H<sub>2</sub>O, SrNi(CN)<sub>4</sub> · 5H<sub>2</sub>O, Gitterkonstanten von SrPd(Sn)<sub>4</sub> · 5H<sub>2</sub>O. Isomorphiebetrachtungen.*

F. M. Jaeger und L. Bijkerk, Über komplexe Salze des dreiwertigen Kobalts, Chroms und Rhodiums mit razemischen und optisch-aktiven trans-Cyclo-hexan—1,2-Diaminen. *Z. anorg. allg. Chem.* 233 (1937) 97—139, 29 Fig. — *Laue-Bild von D-{Co(l-Chzn)<sub>3</sub>} Cl<sub>2</sub> + 4H<sub>2</sub>O auf {0004}.*

K. A. Jensen, Zur Stereochemie koordinativ vierweriger Komplexe. *Chem. Zeitg.* 61 (1937) 590. — *Vortragsreferat.*

M. Straumanis (unter Mitarbeit von E. Mankovičs), Die Lösbarkeit von Cu-Ionen im Cd [Hg(CNS)<sub>4</sub>]. *Z. anorg. allg. Chem.* 233 (1937) 204—208, 2 Fig. — *Röntgenogr. Untersuchungen.*

## 22. Organische Verbindungen.

A. Bouchonnet, F. Trombe et Mlle G. Petitpas, Méthodes de nitration de la cellulose. *Bull. Soc. chim. France, Mém.* [5] 4 (1937) 894—904, 6 Fig. — *Röntgenaufnahmen an Nitrocellulose.*

L. O. Brockway, The electron diffraction investigation of the fluorochloromethanes. *J. phys. Chem.* 41 (1937) 747—762, 7 Fig.

E. Broda und H. Mark, Zur Kenntnis der Oberfläche der Cellulose und ihrer färberischen Eigenschaften. *Österr. Chemikerztg.* 40 (1937) 277—281. — *Erörterung der Struktur der inneren Oberfläche.*

G. Champetier et E. Fauré-Fremiet, Étude roentgenographique de la

structure des fibres d'élastoïdine. J. Chim. physique **34** (1937) 197–205, 6 Fig. — *Faseraufnahmen*.

C. J. B. Clews and K. Lonsdale, Structure of 1,2-diphenylbenzene ( $C_{18}H_{14}$ ). Proc. Roy. Soc. London [A] **161** (1937) 493–504, 6 Fig. — *Gitterkonstanten, Raumgruppe*.

E. G. Cox, The crystalline structure of sugars. Chem. Ind., London **56** (1937) 550–551. — *Vortrag mit Diskussionen*.

B. A. Dogadkin, Der Bau des Kautschuks. Forsch. Chem. USSR. **5** (1936) 499–519. — *Gewinnung und Eigenschaften des kristallinen Kautschuks*.

R. Dubrisay et A. Saint-Maxen, Recherches sur les acétates basiques de plomb. C. R. Acad. Sci. Paris **205** (1937) 325–326. — *Verwertung von Röntgenaufnahmen*.

□ F. Dupré la Tour, Applications des rayons X. 1: Le polymorphisme des acides gras. (Actual. sci. et ind., 424). Roy. 8 vo. Pp. 56. Paris: Hermann et Cie. 1936. 14 frs.

G. I. Finch and S. Fordham, The structure and formation of thin films (studied by electron diffraction). Chem. Ind., London **56** (1937) 632–639, 5 Fig. — *Überblick*.

F. Francis, F. J. E. Collins and S. H. Piper, The *n*-fatty acids and certain of their derivatives. Proc. Roy. Soc. [A] **158** (1937) 691–718.

C. Gottfried, unter Mitwirkung von F. Schoßberger, Strukturbericht Band III, 1933–1935, H. 6 [Z. Kristallogr. (A), Ergänzungsband III]. Akademische Verlagsgesellschaft m. b. H., Leipzig, 1937. — *Schluß der Referate zum organischen Teil*.

E. Guth, Über die Viskosität und Festigkeit des gedehnten Kautschuk. Österr. Chemikerztg. **40** (1937) 305. — *Beziehung zur Struktur*.

E. Guth und H. Mark, Die Elastizität des Kautschuk und ihr Zusammenhang mit dem Strukturmodell. Natur-

wiss. **25** (1937) 353–359, 4 Fig. — *Physik. Abhandlung*.

E. Guth und H. Mark, Kristallisationsprozeß und Wärmetönung beim gedehnten Kautschuk. Österr. Chemikerztg. **40** (1937) 304. — *Kristallphysik. Abhandlung*.

W. Harrison, The keratin fibres. Chem. Industry **56** (1937) 731–735, 1 Fig. — *Struktur besprochen*.

K. Heß und J. Gundermann, Über die Einwirkung von flüssigem Ammoniak auf Cellulosefasern (Bildung von Ammoniak-Cellulose I, Ammoniak-Cellulose II und Cellulose III). Ber. Dtsch. chem. Ges. **70** (1937) 1788–1799, 8 Fig. — *Röntgenfaserdiagramme*.

K. Hutino and I. Sakurada, About the reciprocal interchange of native cellulose and cellulose hydrate. Bull. Inst. phys. chem. Res. Tokyo **16** (1937) 232–236, 1 Fig. [jap.]. — *Debyeogramme*.

F. M. Jaeger and L. Bijkerk, Investigations on the complex salts of the racemic and optically-active cyclohexanediamines with trivalent cobaltum and rhodium. IV. On the crystallographic properties of the optically-active tricyclohexanediamine cobaltic salts an don ethylenediamine cobaltic salts of this series. Proc. Acad. Sci. Amsterdam **40** (1937) 346. — *Elementarzelle und Raumgruppe*.

M. R. Kapadia und M. Prasad, Kristallstruktur und *p*-Azotoluol-Raumgruppe. Current Sci. **5** (1937) 423–424 [zit. nach CZ. **108** (1937) I, 4218]. — *Gitterkonstanten, Raumgruppe*.

H. A. Klasens et P. Terpstra, Cristallographie du saccharinate cuivrique. Rec. Trav. chim. Pays-Bas **56** (1937) 673–677, 3 Fig. — *Gitterkonstanten, Raumgruppe*.

O. Kratky und H. Mark, Zur Frage der individuellen Cellulosemicellen. Z. physik. Chem. [B] **96** (1937) 129–139, 6 Fig. — *Röntg. Methode nicht entscheidungsfähig*.

F. J. Llewellyn, E. G. Cox and T. H. Goodwin, The crystalline structure of the sugars. Part IV. Pentaerythritol and the hydroxyl bond. *J. chem. Soc. London* 1937, 883–894, 7 Fig. — *Vollständige Bestimmung*.

K. Lonsdale, Non-planar aromatic molecules. *Z. Kristallogr. [A]* 97 (1937) 91–94, 1 Fig. — *Vergleich von röntgenographischen und magnetischen Messungen*.

Th. Malkin, M. Riad el Shurbagy and (in part) M. L. Meara, An X-ray and thermal examination of the glycerides. Part III. The  $\alpha\alpha'$ -diglycerides. *J. chem. Soc. London* 1937, 1409–1413, 9 Fig. — *Gitterkonstanten*.

H. Mark, Die Elastizität langkettiger Substanzen als statistischer Effekt. *Österreich. Chemikerztg.* 40 (1937) 321–327, 3 Fig. — *Überblick*.

H. Mark und K. H. Meyer, Über die Kristallstruktur der Cellulose. *Z. physik. Chem. [B]* 86 (1937) 232–236. — *Bemerkungen zur Arbeit von E. Sauter*.

Ch. Matano and T. Ozawa, Effects of the orientation of micelles upon the various properties of the fibroin fibre, I–II. *J. Soc. chem. Ind., Japan [Suppl.]* 40 (1937) 174B–179B, 8 Fig. — *Faserdiagramm*.

K. H. Meyer, Probleme der Zellulose- und Stärkechemie. *Schweizer Archiv* 3 (1937) 166–171, 3 Fig. — *Besprechung der Struktur der nativen Zellulose*.

K. H. Meyer et J. F. Sievers, Sur l'apparition de l'élasticité du caoutchouc dans le sélénium. *Arch. Sci. physio. nat. Genève* [5] 19 (1937) Séances 27. — *Beziehung zur Struktur*.

K. H. Meyer, N. P. Badenhuizen, jun., Transformation of hydrate cellulose into native cellulose. *Nature, London* 140 (1937) 281–282. — *Ververtung von Röntgenaufnahmen*.

L. Misch und L. Picken, Über den Aufbau von Polyvinylacetat. *Z. physik. Chem. [B]* 86 (1937) 398–404, 5 Fig. —

*Röntgendiagramm von ungedehntem und gedehntem Polyvinylacetat*.

L. Misch et A.-J.-A. van der Wyk, Sur la structure de l'azulène cristallisé. *C. R. Séanc. Soc. phys. Hist. nat. Genève* 54 (1937) 106–108. — *Gitterkonstanten, Raumgruppe*.

I. Nitta, T. Watanabé, Hydrogen bridges in solid pentaerythritol. *Nature, London* 140 (1937) 365, 1 Fig. — *Vollständige Bestimmung*.

L. Pauling and L. O. Brockway, Carbon-carbon bond distances. The electron diffraction investigation of ethane, propane, isobutane, neopentane, cyclopropane, cyclopentane, cyclohexane, allene, ethylene, isobutene, tetramethylethylene, mesitylene, and hexamethylbenzene. Revised values of covalent radii. *J. Amer. Chem. Soc.* 59 (1937) 1223–1236, 9 Fig. — *Abstände und Winkel*.

M. Prasad, J. Shanker and B. H. Peermohamed, An X-ray investigation of the crystals of diphenylene disulphide (thianthrene) and diphenyldisulfide. *J. Indian chem. Soc.* 14 (1937) 177–187, 6 Fig. — *Gitterkonstanten*.

R. Robinson and J. L. Simonsen, Syntheses in the sesquiterpene series. *Chem. Ind., London* 56 (1937) 512–514. — *Röntgenmethoden zur Unterscheidung von cis- und trans-Formen*.

I. Sakurada und Y. Matsushita, Struktur und elastische Eigenschaften des Seidenfibroins. (Vorläufige Mitteilung.) *J. Soc. chem. Ind., Japan [Suppl.]* 40 (1937) 58B–59B, 1 Fig. — *Röntgendiagramm von Bombyx mori*.

I. Sakurada und Y. Matsushita, Röntgendiagramme der regenerierten Seiden. *J. Soc. chem. Ind., Japan [Suppl.]* 40 (1937) 59B.

I. Sakurada und Y. Matsushita, Röntgenographische Untersuchung über die Einwirkung von Aceton und Essigsäure auf Acetylcellulose. *J. Soc. chem. Ind., Japan [Suppl.]* 40 (1937) 61B–63B, 12 Fig. — *Div. Aufnahmen*.



I. Sakurada und I. Watanabe, Untersuchung über die faserförmige, acetonlösliche Acetylcellulose, I. Röntgendiagramm und mechanische Eigenschaften der Filme. J. Soc. chem. Ind., Japan [Suppl.] **40** (1937) 60B–61B, 2 Fig. — *Aufnahmen an faserförmigen Triacetylcellulose und acetonlöslichen Acetylcellulose.*

E. Sauter, Elementarzellendiagramm und Mikrostruktur von Kautschuk-Einkristallen. Ermittlung des Kautschuk-Makromolgitters nach neuen Röntgenmethoden. 164. Mitteilung über hochpolymere Verbindungen. Z. physik. Chem. [B] **36** (1937) 405–426, 11 Fig. — *Gitterkonstanten; Diskussion der Anordnung.*

E. Sauter, Über die Kristallstruktur der Cellulose. Z. physik. Chem. [B] **36** (1937) 427–434, 4 Fig. — *Bemerkungen zur Kritik von H. Mark und K. H. Meyer.*

P. A. Thiessen und Th. Schoon, Elektronenbeugung an natürlichen Flächen organischer Einkristalle. Z. physik. Chem. [B] **36** (1937) 216–231, 11 Fig. — *Gitterkonstanten der Paraffine  $C_{30}H_{62}$ ,  $C_{31}H_{64}$  und der  $\alpha$ -Form der Stearinsäure.*

A. F. Wells, The crystal structures of the mercury *n*-alkyl mercaptides. Z. Kristallogr. [A] **96** (1937) 435–450, 8 Fig. — *Vollständige Bestimmung von Aethylmercaptid; Gitterkonstante und Raumgruppe der Propyl-, Butyl-, Amyl-, Hexyl-, Heptyl- und Oktylverbindungen.*

C. D. West, Crystallography of herapathite. Amer. Mineralogist **22** (1937) 731–735, 2 Fig. — *Gitterkonstanten von  $4C_{20}H_{24} \cdot N_2O_2 \cdot 3H_2SO_4 \cdot 2HI_3$  (bzw.  $+ 6H_2O$ ).*

D. M. Wrinch, The cyclol theory and the "globular" proteins. Nature, London **139** (1937) 972–973, 3 Fig. — *Theoret. Abhandlung.*

D. M. Wrinch, On the pattern of proteins. Proc. Roy. Soc., London [A]

**160** (1937) 59–86, 14 Fig. — *Theor. Abhandlung.*

D. M. Wrinch, The cyclol hypothesis and the "globular" proteins. Proc. Roy. Soc. London [A] **161** (1937) 505–524, 12 Fig. — *Theor. Abhandlung.*

## 28. Biologisch wichtige Substanzen.

L. I. Belenki und A. N. Bojarkin, Röntgenographische Untersuchung natürlicher und mechanischer Beschädigungen von Pflanzenfasern. Z. techn. Physik USSR. **6** (1936) 989–1006, 14 Fig.

W. I. Caldwell und K. Lark-Horovitz, X-ray investigation of the structure of wood. Physic. Rev. [2] **51** (1937) 998–999. — *Vortragsreferat.*

D. Crowfoot, The two crystalline modifications of insulin. Nature, London **140** (1937) 149–150. — *Verwertung von Röntgenaufnahmen.*

Y. Go und T. Kubo, The relation of the inner fine structure of fibres to their mechanical properties. I. The degree of parallilism of the crystallites. J. Soc. chem. Ind., Japan [Suppl.] **39** (1936) 458–462. (in German) [zit. nach CA. **31** (1937) 4558<sup>3</sup>].

E. A. Hanson, Note on some physical properties of chlorophyll films. Proc. Acad. Sci. Amsterdam **40** (1937) 281. — *Röntg. Untersuchung des Chlorophylls.*

J. R. Katz, On the change in X-ray pattern when starch preparations are dried (as a way of characterizing these substances with X-rays). Rec. Trav. chim. Pays-Bas **56** (1937) 766–772, 6 Fig.

J. R. Katz, The amorphous part of starch in fresh bread, and in fresh pastes and solutions of starch (Preliminary publication). Rec. Trav. chim. Pays-Bas **56** (1937) 785–793, 2 Fig.

W. Lotmar und K. H. Meyer, The fine structure of crystallized rubber. Rubber Chem. Tech. **10** (1937) 242–248 [zit. nach CA. **31** (1937) 5209<sup>3</sup>].

The properties and functions of membranes natural and artificial.



A general discussion. Trans. Faraday Soc. **33** (1937) 911—1151.

J. Overhoff, The structure of proteins. Chem. Weekblad **34** (1937) 202—207 [zit. nach CA. **31** (1937) 4353<sup>3</sup>]. — *Überblick*.

H. Philipp, Der Bau der Eiweißfasern. Umschau **41** (1937) 624—627, 5 Fig. — *Überblick*.

St. J. von Przyłocki und M. Kołaczowska, Röntgenographische Untersuchungen über die Polyoso-Tyrosine. Biochem.-Z. **291** (1937) 76—78, 5 Fig. — *Pulveraufnahmen*.

S. Ramaswamy, X-ray diffraction in biology. Current Sci., Spec. No., 1937, 42—44 [zit. nach CA. **31** (1937) 4198<sup>3</sup>].

M. Samec und J. R. Katz, Amorphe Stärkespektren (vorläufige Mitteilung). Rec. Trav. chim. Pays-Bas **56** (1937) 776—777, 2 Fig. — *Aufnahmen an Amyloamylose und Amylopektin*.

## 24. Technisches. Materialprüfung.

L. A. Afanassjew und S. W. Rodin, Röntgenographische Untersuchung der Streifen im Fourcaultfensterglas. Keramik und Glas **12** (1936) 22—27 [russ.; zit. nach CZ. **108** (1937) I, 4674]. — *Nachweis von Cristobalit*.

G. Aksenow, Auffindung elastischer Spannungen in Metallen mittelst röntgenographischer Methoden. Techn. Physics USSR. **2** (1935) 17—20 [zit. nach RB. **8** (1937) H. 6, 3].

E. F. Bachmetew, X-ray analysis of the structure of the homogeneous intermetallic phases in the "alutites". X-rays Appl. Mat. Res. Moscow, 1936, 107—112, 6 Fig. — *Kristallbildungsformen und Röntgenanalyse*.

N. W. Bajenkov, X-rays control of complicated welding constructions. X-rays Appl. Mat. Res. Moscow, 1936, 482—489, 14 Fig. — *Durchleuchtungen*.

C. S. Barrett, R. F. Mehl and R. L. Templin, X-ray diffraction as a

means of detecting impending fatigue failure. Proc. Amer. Soc. Testing Mat. **36**, I (1936) 125—126 [zit. nach CA. **31** (1937) 4628<sup>3</sup>].

L. I. Belenky, X-rays study of the textile fibres. Comparison of the dynamometric and dyechemical researches of some textile fibres with their X-rays data. X-rays Appl. Mat. Res. Moscow, 1936, 459—471, 5 Fig. — *Faseraufnahmen*.

M. S. Beletsky, Application of radiographical methods to the control of aluminium pieces. X-rays Appl. Mat. Res. Moscow, 1936, 489—490.

□ R. Berthold, Atlas der zerstörungsfreien Prüfverfahren. J. A. Barth. Leipzig. 1937. Gesamtpreis RM. 220.—, Subskriptionspreis RM. 186.—. (Erscheint in Lieferungen).

R. Berthold, Überblick über die Entwicklungsaufgaben der Reichs-Röntgenstelle. Chem. Fabrik **10** (1937) 335—337. — *Überblick*.

A. Bobyr, G. Kurdjumow und A. Protopopow, X-ray determination of the  $\gamma$ -phase limits in steels. X-rays Appl. Mat. Res. Moscow, 1936, 136—140, 2 Fig. — *Beschreibung der Untersuchungsmethode*.

M. A. Borusiwa, X-rays determination of the internal stresses removing temperature and the beginning of recrystallization of the tungsten wire. X-rays Appl. Mat. Res. Moscow, 1936, 383—384, 2 Fig. — *Debyeaufnahmen*.

A. J. Bradley, Quantitative Röntgentechnik in der Metallkunde. Iron Coal Trades Rev. **184** (1937) 754 [zit. nach CZ. **108** (1937) II, 465].

A. J. Bradley, Quantitative metallographic X-ray technique. Trans. internat. Assoc. Testing Materials, A 66/67, 1937 (Intern. Congr. London 19/24. IV. 1937) [zit. nach Techn. Zeitschriften-schau **22** (1937) 165].

W. H. Bragg, Der Kristall und der Ingenieur. Engineer **163** (1937) 530—532, 560—561. Mech. Wld. Engng. Rec. **101** (1937) 473—474. Iron Coal Trades Rev.

184 (1937) 843 [zit. nach CZ. 108 (1937) II, 125].

E. Brandenberger, Die Röntgenographie in der Anwendung auf die Schweißtechnik. I. Techn. Rundschau, Bern 29 (1937) Nr. 26, 1–3, 14 Fig. — *Materialprüfung*.

E. Brandenberger, Die deutschen Vorschriften über die Durchführung und die Anwendung der Röntgendurchstrahlung von Schweißnähten. Schweizer Archiv 8 (1937) 190–193. — *Materialprüfung*.

E. Broda, Die moderne Atomistik im Dienste der Materialprüfung. Österr. Chemikerztg. 40 (1937) 319–321. — *Referat über Vorträge am 2. intern. Kongreß für Materialprüfung (London)*.

N. A. de Bruyne, Plastic materials for air craft construction. J. Roy. Aeronaut. Soc. 41 (1937) 523–590, 37 Fig. — *Überblick; Aufnahmen an Bakelit*.

W. Büsser, Die Röntgenstrahlen in der Glasforschung. Sklárské Rozhledy 12 (1935) 65–70 [zit. nach CZ. 108 (1937) II, 1248].

W. G. Burgers, Praktische Anwendung der röntgenographischen Materialuntersuchung XI. Philips, Techn. Rundschau 2 (1937) 156–158, 6 Fig. — *Div. Beispiele*.

□ A. Burkhardt, Technologie der Zinklegierungen. 413 Abb., IX, 256 S. 1937. J. Springer, Berlin. RM. 31.50.

C. H. Cameron and A. L. Patterson, X-ray determination of particle size. Amer. Soc. Test. Mat., Symp. on Radiography and X-ray diff. Meth. 1936, 324–326 [zit. nach BCA. A I. July 1937, 374].

G. L. Clark, Applications of the X-ray diffraction method to non-metallic materials. Amer. Soc. Testing Mat., Sym. on Radiogr. and X-ray diff. Meth. 1936, 339–350 [zit. nach CA. 31 (1937) 4895<sup>2</sup>].

D. H. Clewell, Drying of linseed oil. Electron diffraction study. Ind. Eng.

Chem., Ind. edit. 29 (1937) 650–653, 4 Fig. — *Oberflächenuntersuchung*.

N. N. Davidenkow, On the internal stresses. X-rays Appl. Mat. Res. Moscow, 1936, 393–401, 6 Fig. — *Überblick*.

W. Engelhardt, Röntgenographische Wandstärkebestimmung an einer Braupfanne. Mitt. Forschungsanstalten, Gutehoffnungshütte, Oberhausen 5 (1937) 88–94, 9 Fig. — *Materialprüfung*.

A. Ganguli, Note on the structure of glass. Z. Kristallogr. [A] 97 (1937) 88–90. — *Bemerkung*.

Glocker, Ein für technische Spannungsmessungen geeignetes Röntgengerät und ein einfaches Verfahren zur Auswertung der Aufnahmen. Zwanglose Mitt. Dtsch. Österr. Verb. Materialprüfung. Technik Nr. 29 (1937) 437. — *Vortragreferat*.

I. G. Gontsharov, X-rays rubber examination. X-rays Appl. Mat. Res. Moscow, 1936, 472–475.

H. J. Gough, Röntgenographische Untersuchung der Eigentümlichkeiten der Deformation und des Bruches der Metalle. Iron Coal Trades Rev. 184 (1937) 894 [zit. nach CZ. 108 (1937) II, 849].

M. A. Gurewitsch und N. W. Karjanka, Röntgenuntersuchungen von bei niedrigen Temperaturen angelassenen zementierten Stählen. Betriebs-Lab. 5 (1936) 1106–1108 [russ.; zit. nach CZ. 108 (1937) II, 275].

S. L. Hoyt, Metalleinkristalle und plastische Verformung. Trans. Amer. Soc. Metals 24 (1936) 789–830 [zit. nach CZ. 106 (1937) I, 4605].

E. R. Jette, Anwendungen der Röntgenstrahlen in der Metallurgie. Annu. Survey Amer. Chem. 10 (1936) 117–123 [zit. nach CZ. 106 (1937) II, 125].

W. P. Kibanow, X-rays radiography of the breakage of aluminium castings. X-rays Appl. Mat. Res. Moscow, 1936, 476–482, 9 Fig. — *Materialprüfung*.

A. A. Kiselev, Numeration of X-ray diagrams in mass photography. *Zavod. Lab.* **6** (1937) 88–91 [zit. nach *BCA. A I.* June 1937, 330].

S. T. Konobeevsky, Principal lines and ways of the X-ray analysis development in technics. *X-rays Appl. Mat. Res. Moscow-Leningrad*, **1936**, 5–17. — *Allg. Überblick.*

S. T. Konobeevsky and J. P. Selissky, Application of the X-rays investigation methods in factory laboratories of USSR. *X-rays Appl. Mat. Res. Moscow*, **1936**, 17–28. — *Überblick.*

G. F. Kosolapow and A. K. Trapeznikow, On the X-rays analysis of the metallic binary alloys at high temperatures. *X-rays App. Mat. Res. Moscow*, **1936**, 502–505.

G. Kurdjumow, D. Kurilech and A. Protopopow, X-rays analysis of the problems with the ageing of the technical iron. *X-rays Appl. Mat. Res. Moscow*, **1936**, 293–296, 3 Fig. — *Übersicht.*

W. Lerch and L. T. Brownmiller, Method for approximation the glass content of portland cement clinker. *J. Res. Nat. Bur. Standards* **18** (1937) 609–622, 2 Fig. — *Pulveraufnahmen an  $3\text{CaO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3$  usw.*

B. Levitzky, On the cases of the smallsize cartridges. *X-rays Appl. Mat. Res. Moscow*, **1936**, 406–409, 8 Fig. — *Röntgenaufnahmen.*

E. Lundgren, Neuere Apparate für Materialuntersuchung durch Röntgenstrahlen. *Tekn. Tidskr.* **67** (1937) 135–136 [zit. nach *CZ.* **108** (1937) II, 280].

R. Malisius, Über die Fugenform bei der Schweißung von Stumpfnähten. *Mitt. Forschungsanstalten, Gutehoffnungshütte, Oberhausen* **4** (1935–36) 157–162, 12 Fig. — *Röntgenprobe.*

W. J. McCaughey, Contribution of mineralogy to ceramic technology and research. *J. Amer. ceram. Soc.* **20** (1937) 31–42, 11 Fig. — *Allgemeines.*

W. I. Micheew, G. M. Popow and N. J. Seljakow, X-ray examination of the stone casting products. *X-rays Appl. Mat. Res. Moscow* **1936**, 444–450, 1 Fig.

W. I. Micheew, G. M. Popow, N. J. Seliakow, X-ray investigations of melted stone products. *Ann. Inst. Mines. Leningrad* **9** (1936) 51–55, 5 Tab. — *Pulvermethode.*

L. W. Misowsky, X-rays radiography. *X-rays Appl. Mat. Res. Moscow*, **1936**, 553–557, 2 Fig.

W. W. Netschwolodow, An X-rays method for the determination of the austenite content. *X-rays Appl. Mat. Res. Moscow*, **1936**, 514–517.

Z. Nishiyama, X-ray investigation of tempered martensite in carbon steels. *Sci. Rep. Tōhoku Imp. Univ.*, 1st ser., K. Honda Anniv. Vol. **1936**, 840–851 [zit. nach *CA.* **31** (1937) 3850<sup>5</sup>].

J. T. Norton, Application of X-ray methods to problems of cold work, preferred orientation and recrystallization. *Amer. Soc. Testing Mat., Symp. on Radiogr. and X-ray diff. Meth.* **1936**, 302–323 [zit. nach *CA.* **31** (1937) 4935<sup>7</sup>].

P. G. Orlow, X-rays determination of the depths of the defects in metals and other materials. *X-rays Appl. Mat. Res. Moscow*, **1936**, 517–525, 4 Fig.

B. J. Piness, Application of X-rays for the examination of nonmetallic objects in the iron and steel industry. *X-rays Appl. Mat. Res. Moscow*, **1936**, 427–439, 7 Fig. — *Überblick.*

C. H. Plant, Die Anwendung von Röntgenstrahlen in der Metallurgie. III. *Metallurgia* **14** (1936) 121–122 [zit. nach *CZ.* **108** (1937) II, 465].

F. Regler, Röntgenographische Feingefügeuntersuchungen an Brückenträgwerken. *Z. Elektrochem.* **43** (1937) 546–557, 22 Fig. — *Materialprüfung.*

F. Regler, A universal X-ray apparatus for testing materials. *Mitt. techn. Versuchsanst. 25* (1936) 20–31 [zit. nach *CA.* **31** (1937) 5279<sup>7</sup>].



J. Sack, Wie schmilzt ein Schweißstab ab? Philips' Techn. Rdsch. **1** (1936) 26–29, 10 Fig. — *Schweißvorgang mit Röntgenstrahlen auf Film projiziert.*

J. Sack, Schweißverfahren und Schweißstäbe. Philips' Techn. Rundsch. **2** (1937) 129–135, 16 Fig. — *Röntgenkinematographische Aufnahme des Tropfenüberganges beim Schweißen.*

E. Schiebold, Die Bedeutung der Röntgen-Grob- und -Feinstrukturfor-  
schung für die Gießereifachwelt. Internat. Gießereikongreß, Düsseldorf **1936**, Nr. 31, 49 [zit. nach Schweizer Archiv **3** (1937) 491].

F. Schröder, Überblick über den gegenwärtigen Stand der röntgenographischen Grob- und Feinstrukturuntersuchung. Werkzeugmaschine **41** (1937) 435–437 [zit. nach CZ. **108** (1937) I, 4686].

J. P. Selissky, X-rays analysis of the bearing parts after heat treatment. X-rays Appl. Mat. Res. Moscow **1936**, 246–254, 4 Fig. — *Debyeaufnahmen.*

S. V. Sergeev, X-rays study of the transformations in the manganese austenite steels under the influence of a deformation. X-rays Appl. Mat. Res. Moscow, **1936**, 234–241, 2 Fig. — *Pulveraufnahmen.*

S. W. Sergeev, The influence of the mechanical working on the surface layers structure of the manganese anstenitical steel. X-rays Appl. Mat. Res. Moscow, **1936**, 384–388, 5 Fig. — *Debyeaufnahmen.*

H. S. Shdanow, Geometry of the plastic deformation in metals. X-rays Appl. Mat. Res. Moscow, **1936**, 302–329, 17 Fig.

M. Sheldack and G. Kurdjumow, Determination of the first type internal stresses. X-rays Appl. Mat. Res. Moscow, **1936**, 401–403, 1 Fig. — *Anw. röntg. Methode.*

F. Soloviev, Zu der Arbeit von Davidov »Zweiteilung der Abzüge bei der Röntgendurchleuchtung von Me-

tallen«. Z. techn. Phys. USSR. **6** (1936) 2029–2030. — *Kritische Bemerkungen.*

H. Swedenborg, Materialprüfung mit Röntgendurchleuchtung. Tekn. Tidskr. **67** (1937) 93–99 [zit. nach CZ. **108** (1937) II, 280].

S. P. Voskresensky, N. J. Selia-  
kow, E. L. Somz, X-rays study of some structural components in steels. X-rays Appl. Mat. Res. Moscow, **1936**, 461–467, 1 Fig.

S. P. Voskresensky, N. Y. Selja-  
kov, E. I. Sowz, Steel break appearance in dependence of its crystalline structure. X-rays Appl. Mat. Res. Moscow, **1936**, 388–390, 2 Fig.

F. Wever, Röntgenographische Spannungsmessungen. Zwanglose Mitt. Dtsch. Österr. Verb. Materialprüf. Technik Nr. 29 (1937) 437. — *Vortragsreferat.*

F. Wever and H. Möller, Über den Einfluß der Wechselbeanspruchung auf den Kristallzustand metallischer Werkstoffe. Naturwiss. **25** (1937) 449–453, 4 Fig. — *Röntgenaufnahmen.*

F. J. Zvanut and L. J. Wood, X-ray investigation of the pyrochemical changes in Missouri halloysite. J. Amer. ceram. Soc. **20** (1937) 251–257. — *Röntg. Identitätsnachweis.*

## 25. Gemenge verschiedener Stoffarten.

W. Büssem, M. Bluth and G. Grochtmann, Röntgenographic measurements of expansion of crystalline masses. Ber. dtsch. keram. Ges. **16** (1935) 381–392 [zit. nach CA. **31** (1937) 4202<sup>7</sup>].

W. J. Danilow and E. E. Plushnick, X-rays examination of the Krivorojsk iron quartzites. X-rays Appl. Mat. Res. **1936**, 439–444.

P. F. Kerr, Attapulgis clay. Amer. Mineralogist **22** (1937) 534–550, 8 Fig. — *Pulveraufnahmen versch. Tonmineralien.*

K. Koyanagi, S. Katoh und T. Sudoh, Beitrag zur Konstitutionsfrage von Portlandzement. Zement **26** (1937) 531–539, 8 Fig. — *Div. Debyeogramme.*



K. Koyanagi, S. Katoh und T. Sudoh, Beitrag zur Konstitutionsfrage von Portlandzement, I—II. J. Soc. chem. Ind., Japan [Suppl.] 40 (1937) 269B—270B. — *Röntgenogramme verwertet*.

H. E. Schwiete, Über die Bestandteile der Zementklinker und ihre Untersuchung. Zwanglose Mitt. Dtsch. Österr. Verb. Materialprüf. Technik Nr. 29 (1937) 432. — *Systemuntersuchung*.

N. A. Šišakov (N. A. Shishacow), An investigation of structures of silica glass, puzzolans and clays by means of electron diffraction. C. R. (Doklady) Acad. Sci. URSS. [N. S.] 15 (1937) 127—130, 1 Fig.

□ P. Urbain, Roches argileuses. I. Méthodes chimiques. II. Méthodes microscopiques. 62pp. frs. 15.—. III. Méthodes thermiques. IV. Méthodes roentgenométriques. V. Méthodes mécaniques 82pp. frs. 18.—. Paris: Hermann et Cie. 1937.

K. V. Vasiliev, V. S. Veselovskiy, Contribution to the theory of disperse structure. J. physik. Chem. USSR. 7 (1936) 918—923, 8 Fig. — *Röntgenographische Untersuchung dispersoider Strukturen von Kieselkörpern*.

H. Vigneron, Les argiles. Leur constitution — leurs propriétés générales. Nature, Paris 1937, No. 3006, 122—125, 5 Fig. — *Überblick*.

# The Precision Determination of the Linear and Angular Lattice Constants of Single Crystals.

By M. J. Buerger,

Massachusetts Institute of Technology, Cambridge, Massachusetts, USA.

## Table of Contents.

Abstract . . . . .	433
Introduction . . . . .	434
Extension of Precision Determinations to Non-Isometric Crystals . . . . .	437
Crystallographic Weakness of Present Methods 437, Requirements of an Apparatus for the Precision Determination of Single Crystal Lattice Spacings 438.	
The Instrument . . . . .	439
General Features 439, The Camera 441.	
Interpretation of the Film . . . . .	444
Calculation of Spacing Values from Film Measurements. . . . .	448
Note on the Vanishing of New Errors . . . . .	451
Planning a Run. . . . .	456
The Precision Determination of Interplanar Angles and Interlinear Angles. 463	
General Methods of Determining Angles by Moving Film Methods 463, Triangulation Determination of Interfacial Angles 463, General Theory and Method 463, Application to Monoclinic Cell Axes 465, Application to Triclinic Cell Axes 465.	
Discussion . . . . .	467
Acknowledgments . . . . .	467

## Abstract.

The methods hitherto developed for the precision determination of lattice constants all have the inherent crystallographic weaknesses of the powder method; for crystals other than isometric, the diffraction loci of non-equivalent planes are not, in general, resolved. For the convenient treatment of crystals more complicated than this, and especially for orthorhombic, monoclinic, and triclinic crystals, a more powerful technique for the precision determination of lattice constants is highly desirable, and the use of single crystals is obviously indicated.

A new apparatus, which makes use of a small single crystal and has symmetrical back-reflection Weissenberg characteristics, is described. This apparatus is an absolute measuring instrument and takes advantage of the strategy: film shrinkage and other corrections  $\rightarrow 0$  as  $\theta \rightarrow 90^\circ$ . The X-ray beam is introduced through the center of the Weissenberg film. To avoid warping of the latter, and to assure that it behaves as a single sheet, the film translation range is reduced to about 25 mm., which requires, with appropriate clearances, a small slot about  $1\frac{3}{8}$  inches long in the film. A standard  $5 \times 7$  inch X-ray film is used, and the considerable remaining unexposed film is retained for strength.

The calculation of interplanar spacings from measurements made on films taken with the new technique is discussed. A table of  $\log(n/\lambda)$  values for all practical values

of  $n$  and  $\lambda$  is given. The use of this table greatly shortens the labor of precision spacing calculations. The advance planning of a run is also discussed. Several radiations are, in general, necessary. For the purpose of selecting the appropriate radiations for a run, a table of approximate  $n\lambda$  values is a great convenience; such a table for all practical values of  $n$  and  $\lambda$  is given.

A new precision method of determining interfacial angles is developed, and application of the general scheme is made to the determination of all the linear and angular lattice constants of monoclinic and triclinic crystals.

### Indroduction.

It is well known that the apparent interplanar spacing of crystals, as calculated from X-ray diffraction lines on a photographic film, vary somewhat with the position of the line on the film. This is due to a variety of causes, including thickness and excentricity of the specimen, absorption of X-rays by the specimen, lack of accurate knowledge of the exact film radius due to film shrinkage, etc.<sup>1)</sup>. No single measurement, therefore, provides data for calculating the correct interplanar spacing.

In an effort to arrive at true values of interplanar spacings, a number of distinct schools of strategy have arisen. One of these schools makes an attempt to systematically allow for all known sources of error<sup>2, 3, 4, 5, 6, 7, 8)</sup>. The application of such corrections appears to involve much labor, and the precision of the result depends upon the validity of the applied corrections, part of which is guesswork.

A second school ignores the sources of the errors, but eliminates the errors themselves by comparison of the reflection positions of the crystal in question with the reflection positions of a crystal of known spacing<sup>9)</sup>, such as *NaCl*. Such methods lack the elegance of absolute methods, and results based upon them, being comparison

---

1) Hadding, Assar, Über Störungen der Linienabstände und der Linienbreite bei Debyediagrammen. *Zbl. Mineral., Geol., Paläont.* **1921**, 631—636.

2) Pauli, O., Die Debye-Scherrer-Methode zur Untersuchung von Kristallstrukturen. *Z. Kristallogr. (A)* **56** (1922) 604—607.

3) van Arkel, A. E., Eine einfache Methode zur Erhöhung der Genauigkeit bei Debye-Scherrer-Aufnahmen. *Z. Kristallogr. (A)* **67** (1928) 235—238.

4) Regler, F., Neue Eichungsmethode zur Präzisionsbestimmung von Gitterkonstanten an polykristallinen Materialien. *Physik. Z.* **32** (1931) 680—687.

5) Kolkmeijer, N. H., and Moesveld, A. L. Th., Präzisionsbestimmung der Dimensionen von Kristallgittern. *Z. Kristallogr. (A)* **80** (1931) 63—90.

6) Kolkmeijer, N. H., and Moesveld, A. L., Über die Reglersche Eichungsmethode zur Präzisionsbestimmung von Gitterdimensionen und die unsrige. *Physik. Z.* **33** (1932) 265—269.

7) Lihl, F., Der Einfluß der Divergenz, der Präparatdicke und der Eindringtiefe auf die Präzisionsbestimmung von Gitterdimensionen nach der Methode von Debye und Scherrer. *Z. Kristallogr. (A)* **88** (1932) 193—221.

8) Lihl, Franz, Der Einfluß der Divergenz der primären Röntgenstrahlung auf der Auswertung von Diagrammen nach Rückstrahlverfahren. *Ann. Physik* (5) **19** (1934) 305—334.

9) Ott, H., Präzisionsmessungen einiger Alkalihalogenide. *Z. Kristallogr. (A)* **63** (1926) 228—230.

results, are subject to subsequent alterations due to changes and refinements in the knowledge of the spacing of the standard substance.

A third school, which has only recently developed, attempts to eliminate the errors at the source by careful experimental procedure<sup>1, 2, 3, 4, 5, 6</sup>).

Still another school has adopted an extrapolation technique for arriving at the correct interplanar spacing. This strategy depends partly upon the fact that the sine of the glancing angle varies so slowly with the angle in the region of  $90^\circ$  that the sine may be fixed with great accuracy even if the angle is known crudely, and partly upon the fact that all errors tend to zero as the glancing angle approaches  $90^\circ$ . For this reason, Dehlinger<sup>7</sup>) used only glancing angles in the region of  $90^\circ$  in order to attain precision. The deviation of the calculated spacing from the true one, however, is continuously variable with the position of the measured diffraction line on the film. Kettmann<sup>8</sup>) pointed out that since these calculated values approach the true value when  $\theta = 90^\circ$  (i.e., all corrections vanish), the true value could be ascertained by simply plotting the calculated value against  $\theta$ , drawing a smooth curve through the several calculated values, and extrapolating the curve to  $\theta = 90^\circ$ . Kettmann was able to attain an accuracy of almost 4 significant figures with the aid of this extrapolation method. The method is limited by the fact that the form of the curve is unknown in any given case, and the refore that the extension of the curve to  $\theta = 90^\circ$  is uncertain and cannot be carried out with true precision. In spite of this drawback, Kettmann put the X-ray powder camera on the basis of an absolute measuring instrument of moderate precision. Subsequent developments have enormously increased the precision of the extrapolation method.

Two great advances were made by Sachs and Weerts<sup>9</sup>). In the first place they adopted the symmetrical back-reflection method; an important advantage of this method is that film shrinkage tends toward zero as  $\theta$  approaches  $90^\circ$ . In the second

1) Straumanis, M., and Ieviņš, A., Präzisionsbestimmung von Glanzwinkeln und Gitterkonstanten nach der Methode von Debye und Scherrer. *Naturwiss.* **23** (1935) 833.

2) Straumanis, M., and Mellis, O., Präzisionsaufnahmen nach dem Verfahren von Debye und Scherrer. *Z. Physik* **94** (1935) 184—191.

3) Straumanis, M., and Ieviņš, A., Präzisionsaufnahmen nach dem Verfahren von Debye und Scherrer. II. *Z. Physik* **98** (1936) 461—475.

4) Ieviņš, A., and Straumanis, M., Die Gitterkonstante des reinsten Aluminiums. *Z. physik. Chem. (B)* **33** (1936) 265—274.

5) Straumanis, M., and Ieviņš, A., Die Gitterkonstanten des *NaCl* und des Steinsalzes. *Z. Physik* **102** (1936) 353—359.

6) Ieviņš, A., and Straumanis, M., Experimentelle oder rechnerische Fehlerelimination bei Debye-Scherrer-Aufnahmen. *Z. Kristallogr. (A)* **94** (1936) 40—52.

7) Dehlinger, Ulrich, Über die Verbreiterung der Debyelinien bei kaltbearbeiteten Metallen. *Z. Kristallogr. (A)* **65** (1927) 615—616.

8) Kettmann, Gustav, Beiträge zur Auswertung von Debye-Scherrer-Aufnahmen. *Z. Physik* **53** (1929) 198—209.

9) Sachs, G., and Weerts, J., Die Gitterkonstanten der Gold-Silberlegierungen. *Z. Physik* **60** (1930) 481—490.



place, they showed by a very simple and straightforward method that the errors of their flat film method were proportional to  $\cot \theta \cdot \sin 4 \theta$ . By plotting the variation of the apparent spacing against this function of the glancing angle instead of against the glancing angle itself, as Kettmann did, the form of the error curve was not only known, but had the conveniently simple form of a straight line. For this reason extrapolations to  $\theta = 90^\circ$  could be made with the greatest ease, and extreme accuracy could be attained in the determination of the true values of interplanar spacings. Sachs and Weerts give lattice constants to 5 significant figures. One of the main drawbacks of their method is that the use of flat films prohibits taking advantage of the focussing<sup>1)</sup> effect, and thus the lines are not as sharp as they might be if an appropriate film surface had been used.

Bradley and Jay<sup>2)</sup> applied similar methods to photographs taken with usual Debye-Scherrer powder camera. They showed that for this type of camera the errors are very closely proportional to  $\cos^2 \theta$ . Plotting of calculated apparent spacings against this function of the glancing angle leads to the extrapolated true value with an accuracy of 5 significant figures. Bradley and Jay's method is marred by the fact that they make use of calibration substances and that they center the film about the beam exit port, thus losing the advantage of the symmetrical back-reflection method. In the writer's use of Bradley and Jay's method, the film is wrapped about the beam entrance port. In making measurements on the film, any shrinkage correction tends toward zero as  $\theta$  approaches  $90^\circ$ , with this change. It is the writer's belief that this change in Bradley and Jay's method has been appreciated and made in many laboratories, but a published statement of its advantages has only recently appeared<sup>4)</sup>.

The last contribution to this school of precision determination has been made by Cohen<sup>3, 4, 5, 6)</sup>. Cohen has shown that the errors in symmetrical, cylindrical focussing cameras are proportional to  $(90^\circ - \theta) \tan (90^\circ - \theta)$ . He also showed that the error is proportional to this function in films taken with the usual Debye-Scherrer powder camera (a result already arrived at by Sachs and Weerts<sup>7)</sup> for the circular camera) and that this function may be used as an alternative to Bradley and Jay's  $\cos^2 \theta$ . Cohen also developed a method of analytical extrapolation, as contrasted with the graphical extrapolation used by previous investigators. This has the advantage of permitting an analytical estimate of the probable error of the result. Cohen's method

1) Brentano, J., Focussing method of crystal powder analysis by X-rays. *Proc. Physic. Soc.* **87** (1925) 184—193, especially 187.

2) Bradley, A. J., and Jay, A. H., A method for deducing accurate values of the lattice spacing from X-ray powder photographs taken by the Debye-Scherrer method. *Proc. Physic. Soc.* **44** (1932) 563—579.

3) Cohen, M. U., Precision lattice constants from X-ray powder photographs. *Rev. Sci. Instrum.* **6** (1935) 68—74.

4) Cohen, M. U., Errata; Precision lattice constants from X-ray powder photographs. *Rev. Sci. Instrum.* **7** (1936) 155.

5) Cohen, M. U., The elimination of systematic errors in powder photographs. *Z. Kristallogr. (A)* **94** (1936) 288—298.

6) Cohen, M. U., The calculation of precise lattice constants from X-ray powder photographs. *Z. Kristallogr. (A)* **94** (1936) 306—310.

7) See ref. 9, p. 435.

has been applied with success by a number of investigators<sup>1, 2, 3</sup>) to films obtained with Seeman-Bohlin type symmetrical focussing cameras.

### Extension of Precision Determinations to Non-isometric Crystals.

#### Crystallographic Weakness of Present Methods.

The powder method is well adapted to precision determination of the lattice constants of isometric crystals for two reasons: each line can be unequivocally indexed when monochromatic radiation is used, and each line has a position which is fundamentally dependent only on its index and on the single unknown lattice parameter,  $a$ . When an attempt is made to extend the method to non-isometric crystals, grave difficulties are encountered. In the first place, unequivocal indexing is, in general, impossible even with monochromatic radiation. The indexing becomes increasingly uncertain as the very region is approached where the lines are of greatest value for precision work, namely in the high- $\theta$  region. Since the only reflections having their positions fixed solely by the spacing whose value is precisely sought, say the (100) spacing for sake of illustration, are the class  $h00$ , only the positions of this class of reflections should be included as data in a straightforward precision determination of the (100) spacing. It is this very class of reflections which is least well resolved, for ( $h0l$ ), ( $hl0$ ), etc. reflect to the same immediate region when  $h$  is large, as it is in the region of  $\theta \rightarrow 90^\circ$ . This lack of resolution is especially important in crystals with large axes.

In order to increase the resolution of reflections for indexing purposes, it is obvious that the data must be derived by some other method than the powder method, and this requires the use of single crystals. The rotation method<sup>4</sup>) offers some relief in this respect, but it is only partial for lack of resolving power is inherent in this method also; witness the difficulty experienced by Straumanis and Ence<sup>5</sup>). What is obviously needed for the precision determination of single crystal lattice con-

---

1) Jette, Eric. R., and Foote, Frank, Precision determination of lattice constants. *J. Chem. Physics* **3** (1935) 605—616.

2) Owen, E. A., and Pickup, Llewelyn, The lattice constants of Beryllium. *Philos. Mag.* (7) **20** (1935) 1155—1158.

3) Walden, George H., and Cohen, M. U., An X-ray investigation of the solid solution nature of some nitrate contaminated barium sulfate precipitates. *J. Amer. Chem. Soc.* **57** (1935) 2594—2597.

4) Braekken, H., Präzisionsbestimmung von Gitterkonstanten nach der Drehkristallmethode. *D. Kon. Norske Vidensk. Selsk. Forh.* I, Nr. 64. 1929.

5) Straumanis, M., and Ence, E., Über das System  $Zn[Hg(CNS)_4]$  —  $Cu[Hg(CNS)_4]$ . *Z. anorg. allg. Chem.* **228** (1936) 338—339.

stants is one of the moving film methods, in which all reflections are resolved.

It will be pointed out in the sequel that not only can great precision in interplanar spacing determinations be attained by comparatively simple straightforward means with a moving film method, but great precision can be attained in the determination of the angles between crystallographic axes (or any other crystallographic angles) as well. In other words, all the linear and angular lattice constants of a crystal may be precisely determined regardless of the complexity of the crystal.

#### Requirements of an Apparatus for the Precision Determination of Single Crystal Lattice Spacings.

From the development of precision methods just given, it is evident that any precision method must be based upon a symmetrical back-reflection type of recording, i. e., the X-ray beam must enter through the center of the film. The symmetrical aspect does away with calibrated edges, and the back-reflection aspect permits taking advantage of the fact that the film shrinkage tends to zero, along with other corrections, as the glancing angle,  $\theta$ , approaches  $90^\circ$ .

Two standard moving film methods are available: the Sauter method<sup>1,2</sup>), and the Weissenberg method<sup>3</sup>). The Sauter method is easily adaptable to introducing the beam through the center of the film, and has the advantage that the mechanism is comparatively simple. If it were adapted for the present purposes, however, it would suffer from the same severe disadvantage which spoils Sachs and Weerts' back reflection method (page 435), namely coarse lines due to lack of focussing. The lack of focussing is all the more important in the present instance because, as developed more fully beyond, it is usually a great advantage to change X-ray targets during the progress of a single run. This requires a fixed limiting aperture in the pinhole system at the correct focussing position.

The Weissenberg method is not obviously adaptable to the conditions set forth in the first paragraph of this section because of the physical difficulty of introducing the pinhole system through the center

1) Sauter, Erwin, Eine einfache Universalkamera für Röntgen-Kristallstrukturanalysen. Z. Kristallogr. (A) 85 (1933) 156—159.

2) Sauter, Erwin, Universalkamera und »selbstindizierende« Drehkristallkamera. Z. physik. Chem. (B) 23 (1933) 370—378.

3) Weissenberg, K., Ein neues Röntgengoniometer. Z. Physik 23 (1924) 229—238.

of the moving film. If the ordinary long Weissenberg translation is retained, the slot in the film, necessary to permit entrance of the pinhole system, would have to be so long that the film could not be expected to behave as a single integral sheet when removed from the camera. Fortunately, however, as more fully demonstrated beyond by actual examples, only sufficient Weissenberg motion is needed to effect a detectable resolution of diffraction spots. If the motion is thus restricted, only a short slot need be made in the film. A great deal of additional film may be retained on each side of the slot to give strength to the film sheet and insure that it behaves as a unit.

In actual practice, as demonstrated beyond, the writer has found this solution to the problem entirely satisfactory. The cylindrical Weissenberg camera with the crystal at its center not only permits sharp focussing but also permits a very accurate determination of the camera diameter.

It may be pointed out in passing that the only single crystal precision measurements other than those made by Straumanis and Ence<sup>1)</sup>, already mentioned, have been spectrometer measurements, made with large crystals, and based upon a comparison standard method<sup>2,3)</sup>. Such methods neither yield absolute spacing values nor are they applicable to the tiny crystals and crystal fragments ordinarily used in crystal structure analysis. The writer's method, herein described, is ideally suited to such material.

## The Instrument.

### General Features

The instrument (Figs. 1 and 2) designed by the writer for single crystal precision work is, briefly, a symmetrical, back-reflection, Weissenberg type arrangement, utilizing a cylindrical camera. The general features of the instrument are similar to those already described for the equi-inclination Weissenberg instrument<sup>4)</sup>, except that, since only equator photographs are of any value in the present problem, the equi-inclination axis is omitted. For the sake of eliminating all possible instrumental errors, care has been taken to attain ruggedness in the apparatus. The entire aligning and centering of the mechanism and camera have been built into the instrument by indicating and dowsing. Only the adjustment of the pinhole system axis to normality and

1) Straumanis, M., and Ence, E., Über das System  $Zn[Hg(CNS)_4]$  —  $Cu[Hg(CNS)_4]$ . *Z. anorg. allg. Chem.* **228** (1936) 338—339. See also ref. 4, p. 437, where a precision determination of the *c*-axis of  $HgBr_2$  is given.

2) Hergenrother, Rudolf C., A precision method of measuring small changes of lattice spacings of metal single crystals. *Physics* **2** (1932) 63—69.

3) Tu, Yuching, A precision comparison of calculated and observed grating constants of crystals. *Physic. Rev.* **40** (1932) 622—675.

4) Buerger, M. J., An apparatus for conveniently taking equi-inclination Weissenberg photographs. *Z. Kristallogr. (A)* **94** (1936) 87—99.



intersection with the crystal rotation axis have been accomplished after the instrument was built.

Some features of interest in the new instrument are the following: The entire electrical drive system, including motor, reversing switch, speed control rheostat,

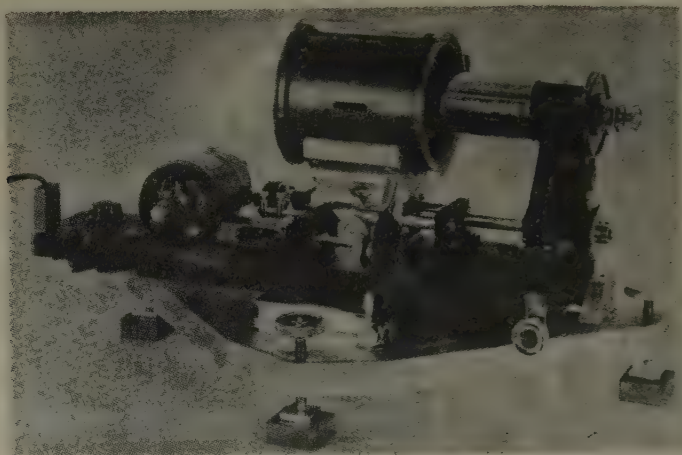


Fig. 1.

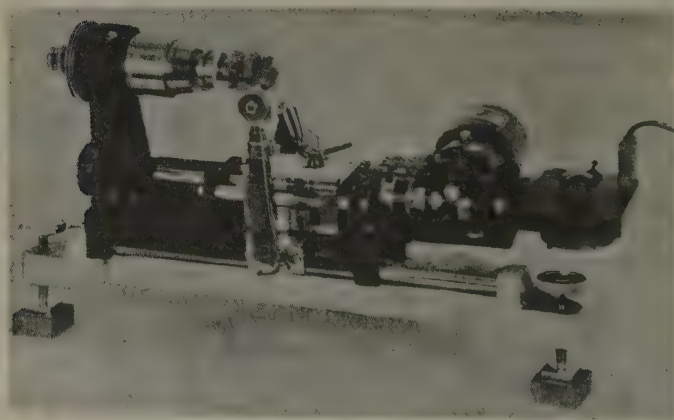


Fig. 2.

start-stop switch and plug connection, are mounted on a small, easily detachable, individual insulating base. If any possible trouble develops in the electrical circuit, this unit may be instantly removed and all connections and motor repairs conveniently made without disturbing the adjustment of the main instrument to the X-ray beam or otherwise disturbing the exposure being made; the exposure may be completed

when the electrical system is repaired and returned. The insulating base just mentioned, together with insulated mechanical coupling of the motor to the mechanism and to the switch trip which reverses the motion at the end of the translation, effectively insulates the electrical drive system from the metallic part of the instrument. This prevents motor burn-outs in the event of a static discharge arising from temporarily erratic X-ray tube operation.

In order to keep the length of the slot in the film at a reasonably small size, the total Weissenberg translation motion is reduced to about an inch (with additional clearance for slight excess motion). The coupling constant,  $K$ , is  $\frac{1}{4}$  i.e., 1 mm. film translation =  $8^\circ$  crystal rotation. This is only one-quarter the coupling constant of the equi-inclination instrument; it permits an exploration over a  $180^\circ$  rotation (the maximum ever necessary) with a translation of only  $22\frac{1}{2}$  mm., or with a motion of less than an inch. Although this coupling constant would be much too small to be convenient for space group determination, which is the chief purpose of the equi-inclination instrument, it gives ample resolution of diffraction spots for the present purpose and for the technique described beyond.

The upper base, bearing the Weissenberg motion, is capable of translation in and out of the X-ray beam so that the crystal may be centered by sighting directly through the pinhole system. The upper base may also be tilted to adjust the pinhole axis to the X-ray beam.

To facilitate accurate final centering of the crystal after the adjusting crystal holder has been transferred from the optical goniometer to its place on the rotation spindle, a lens is clipped over the X-ray tube end of the pinhole system. This lens has a focal length equal to its distance from the crystal axis and, with its aid, the eye can easily and conveniently frame the crystal in the center of the circular pinhole aperture. The pinholes are drilled in lead discs. The limiting aperture in the system is made with a 75 drill (.021 inches diameter), and is located exactly at the intersection of the pinhole axis with the film surface, to satisfy the focussing condition. Small, well defined diffraction spots result with this design (See Figs. 5, 6, and 7).

#### The Camera.

The success of the precision instrument herein described depends to a large extent upon the camera design (Figs. 3 and 4). This consists of a complete cylinder turned from a bronze casting; flanges are retained on the edges to increase resistance to distortion. The cylinder seats on the translation carriage in such a way that it recovers the same setting each time. This is accomplished by means of a dovetail base seat, from which a central longitudinal clearance is cut, so that the camera actually rests on two long narrow surfaces. The dovetail is clamped home to the carriage by means of an eccentric dovetail clamp (Figs. 1 and 2).

The film is wrapped about the outside of the cylinder, and almost the entire surface, except the central section to be exposed, is held accurately against metal by a somewhat yielding velvet lining, shellacked to the inside of the hemicylindrical aluminium film cover (Fig. 4, right). The cover fits the camera cylinder very neatly and is easily manipulated in the dark room. The fit is so good that no clamping device is necessary. By means of a special punch, an accurate, smooth slot is cut in the unexposed film before loading (Figs. 5, 6 and 7). This fits accurately about a metal rim surrounding the pinhole system slot in the camera cylinder. The film is protected

from direct light exposure in the slot region by means of an accurately fitting cover for this rim (the central dark rectangle in Fig. 3) which is fitted to the aluminium film cover. The direct beam leaves the camera through a rear slot. An outer lead sheet over the aluminium film cover protects the film from fogging due to scattered X-radiation. The film receives crystal reflections through a central zone milled out of the camera cylinder, but is protected from light exposure by means of a black photographic paper shellacked to the inside of the opening. When making runs with highly scattered radiation (for example, *Cu* radiation with an iron-bearing crystal), a layer of .001 inch aluminium foil is also held across this opening with the aid of Scotch drafting tape.

The important dimensions of the camera are as follows: The diameter of the camera, which may be accurately determined, since the entire cylinder is retained, is 414.592 mm. film center to film center (4 mm. arc =  $1^\circ$   $\varphi$  =  $\frac{1}{2}^\circ$   $\theta$ ) and about  $4\frac{15}{16}$

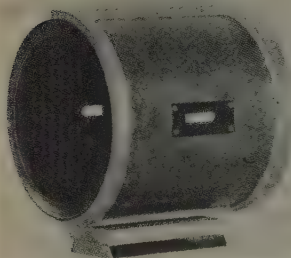


Fig. 3.

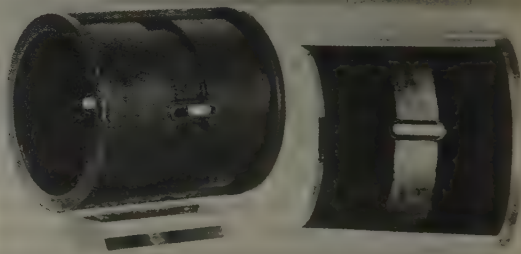


Fig. 4.

inches long between flanges. This accommodates a standard  $5 \times 7$  inch X-ray film. The 7 inch length would ordinarily cover  $178^\circ$  of arc but, with the commercial film clearance allowance, it actually covers only about  $175^\circ$ .

The central open exposed zone is  $25\frac{1}{2}$  mm. wide; with the  $\frac{1}{2}$  coupling constant, this corresponds with a crystal rotation of  $204^\circ$ , which amply covers the necessary  $180^\circ$  range with an overlap and clearance area of  $12^\circ$  on each side. The circumferential extent of the exposed area of the film covers 161 mm. of arc, but has a blind area  $13\frac{1}{2}$  mm. double width in the region of the pinhole slot. These dimensions give the reflection range the following characteristics:

	lower limit	upper limit	
$\varphi$ arc, measured from beam exit:	$99\frac{1}{2}^{\circ}$	$173\frac{1}{4}^{\circ}$	
reflection range	$\theta =$	$49\frac{1}{4}^{\circ}$	$86\frac{5}{8}^{\circ}$
	$\sin \theta =$	.763	.99825
	$\xi =$	1.526	1.9965
	$\cos^2 \theta =$	.4175	.00347
	$(90 - \theta) \tan (90 - \theta) =$	34.074	.19901

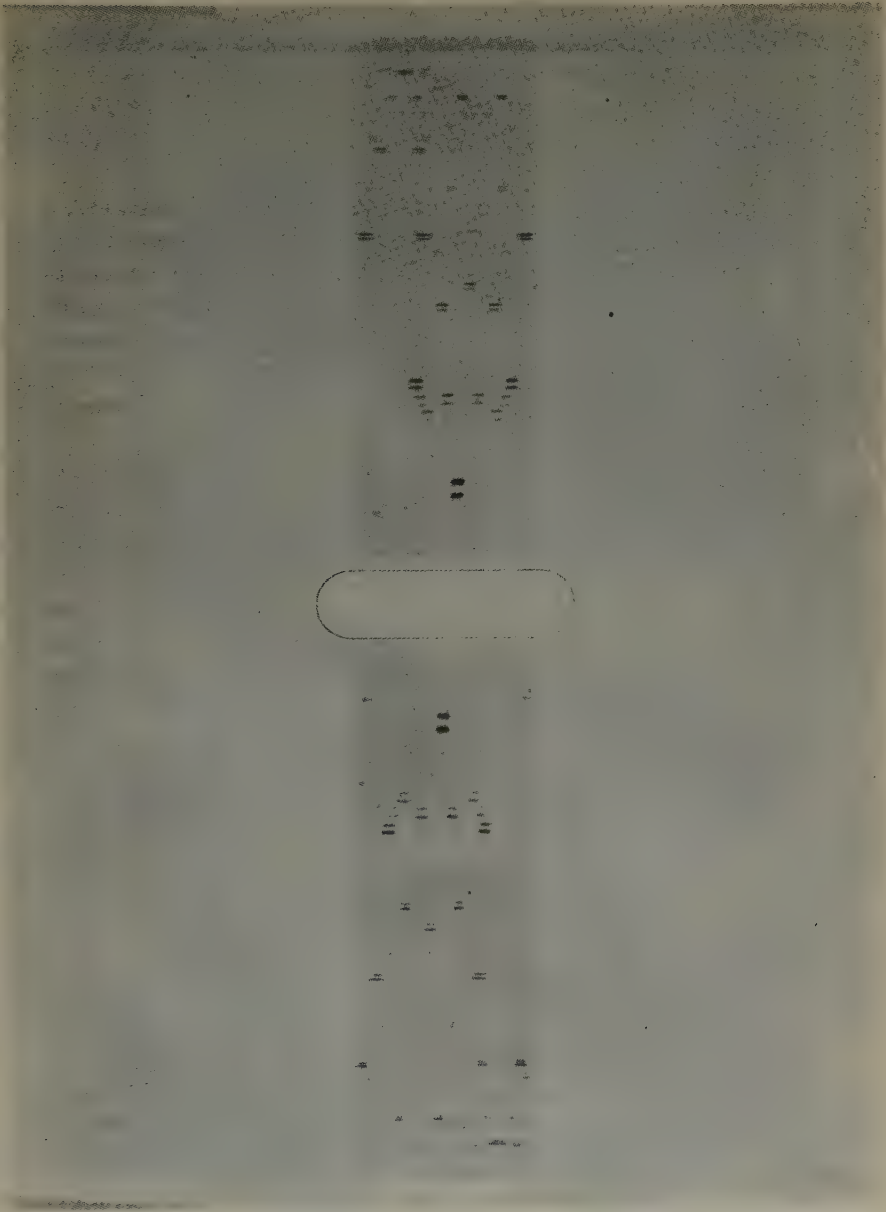


Fig. 5. Sublimed valentinite, *b* axis equator, *ZnK* - *CuK* radiation.



### Interpretation of the Film.

Three films taken with this instrument are shown in Figs. 5, 6, and 7. These photographs realize the portion of the Weissenberg diagram in which all values of  $\varphi$  are positive. The ovaloid forms of the reciprocal lattice line curves on such photographs have already been discussed in an earlier contribution<sup>1</sup>).

For the purpose of identifying reflections on these photographs, a back reflection chart of the general Wooster<sup>2</sup>) variety is very convenient. A chart of this type, accurately reproduced to correct scale for the instrument described, is given in Fig. 8. Data for labelling and locating its graduations are given in table I. The problem of interpreting photographs like Figs. 5, 6, and 7 is quite different from the interpretation of ordinary equi-inclination Weissenberg diagrams for space group purposes, as will be demonstrated beyond.

The orders of reflection of a crystal plane appear on these photographs along straight lines slanting at an angle<sup>3</sup>) of  $\tan^{-1}(\pi D/180K)$  from the horizontal, where  $D$  is the camera diameter and  $K$  is the coupling constant of the instrument. For the constants given for this instrument this slope is  $\tan^{-1} 16 = 86^\circ 25'$ . The orders of reflection occur parallel with the sloping co-ordinates of Fig. 8. These are so labelled that a crystal plane originally parallel with the X-ray beam at the start of the motion reflects along the sloping line labelled  $O$ . For a photograph with a  $180^\circ$  crystal rotation range, as in the instrument described, such a line of reflections crosses the center horizontal line of the film,  $\xi = 2.00$ , in the center of the film. Crystal planes which come to parallelism with the X-ray beam after a rotation of the crystal spindle of  $+n^\circ$ , have a series of orders of reflections along the slanting line labelled  $+n$  in Fig. 8. In this chart an additional  $\omega$  range of  $90^\circ$  is given on each side of the actual ideal photograph range of  $180^\circ$ .

Photographs taken by this back-reflection instrument display the plane point-group symmetry customarily shown by Weissenberg

1) Buerger, M. J., The Weissenberg reciprocal lattice projection and the technique of interpreting Weissenberg photographs. *Z. Kristallogr. (A)* 88 (1934) 364—365. In figure 4 of this reference, the rectangle consisting of the left hand half of square  $LKN'J'HI$ , from  $\varphi = +90^\circ$  to  $\varphi = +270^\circ$ , covers the range of the photographs taken with the aid of the instrument here described.

2) Wooster, W. A., and Wooster, Nora, A graphical method of interpreting Weissenberg photographs. *Z. Kristallogr. (A)* 84 (1933) 328.

3) Buerger, M. J., The Weissenberg reciprocal lattice projection and the technique of interpreting Weissenberg photographs. *Z. Kristallogr. (A)* 88 (1934) 366.

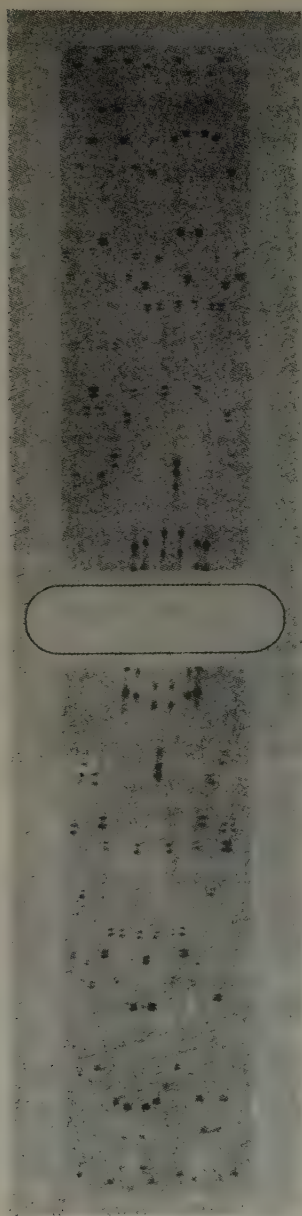


Fig. 6. Ogilvie gypsum *c* axis equator, *CuK* + *NiK* radiation.

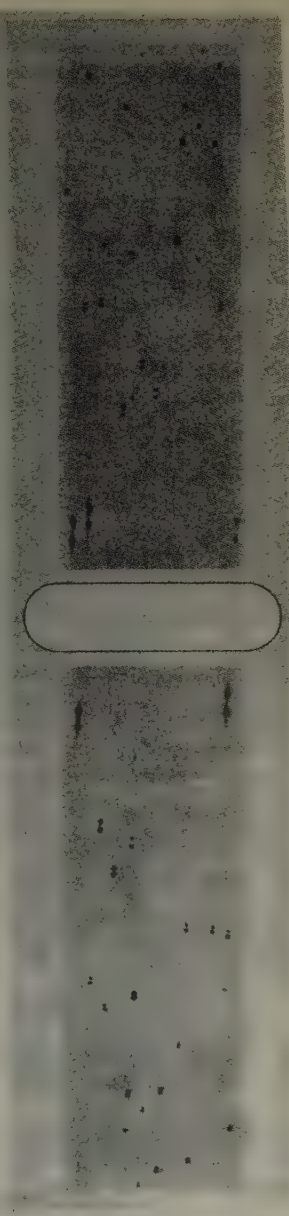


Fig. 7. Ogilvie gypsum *b* axis equator, *ZnK* + *CuK* radiation.

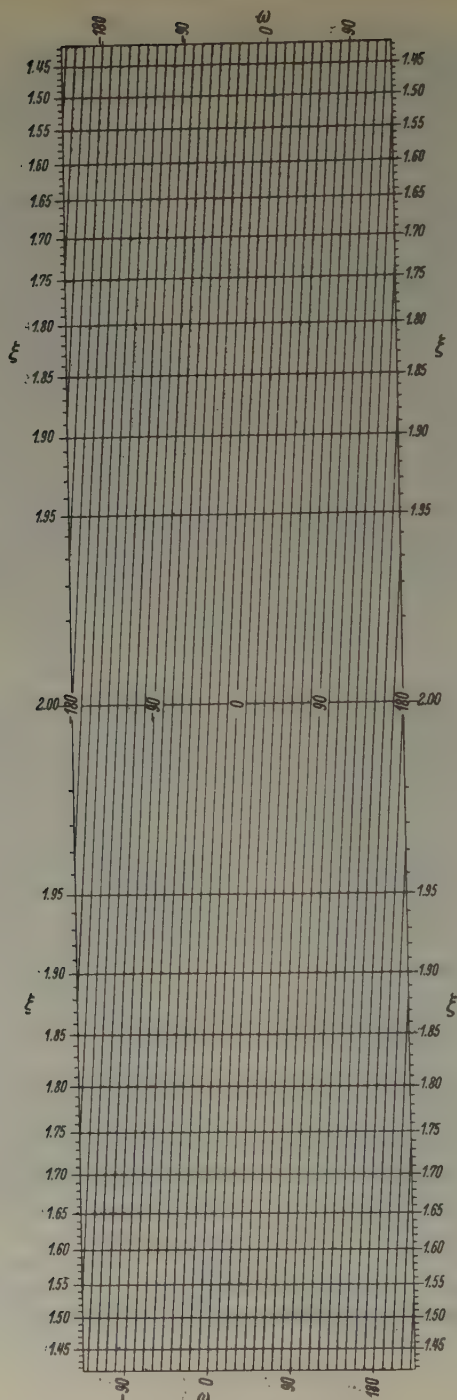


Fig. 8.

Table E

Data for the location and labelling of the graduations of back-reflection Weissenberg chart. The second column gives the distance in millimeters from the base line to the center (the most accurate location method) for a chart to be used with a camera of diameter 114.592 mm ( $1^\circ$  arc = 1 mm. on film). For any other camera diameter, multiply the values in this column by the factor

114.592

label	$(\varphi - 90^\circ)$	label	$(\varphi - 90^\circ)$	label	$(\varphi - 90^\circ)$
1.40	-1.146	1.61	17.220	1.81	39.646
1.41	-0.340	1.62	18.192	1.82	41.040
1.42	0.470	1.63	19.174	1.83	42.412
1.43	1.286	1.64	20.170	1.84	43.852
1.44	2.108	1.65	21.176	1.85	45.336
1.45	2.938	1.66	22.198	1.86	46.870
1.46	3.772	1.67	23.232	1.87	48.456
1.47	4.614	1.68	24.280	1.88	50.104
1.48	5.462	1.69	25.344	1.89	51.818
1.49	6.318	1.70	26.424	1.90	53.610
1.50	7.180	1.71	27.520	1.91	55.492
1.51	8.050	1.72	28.634	1.92	57.480
1.52	8.928	1.73	29.766	1.93	59.592
1.53	9.814	1.74	30.918	1.94	61.860
1.54	10.708	1.75	32.090	1.95	64.322
1.55	11.610	1.76	33.284	1.96	67.044
1.56	12.522	1.77	34.504	1.97	70.128
1.57	13.442	1.78	35.746	1.98	73.780
1.58	14.372	1.79	37.016	1.99	78.536
1.59	15.310	1.80	38.316	2.00	90.000
1.60	16.260				

photographs<sup>1</sup>). If a photograph displays two or more lines of symmetry (an equatorial photograph; such as taken with this instrument, cannot have only one line of symmetry<sup>1</sup>) its interpretation is relatively simple, for the only reflections whose measurements will lead to lengths of crystal axes lie along the symmetry lines. Of these, the symmetry line intersecting the center of the film contains the reflections of the plane whose initial position was parallel with the X-ray beam. Examples of symmetrical photographs of this kind are Figs. 5 and 6. Fig. 7 shows an example of a photograph lacking symmetry lines. In such instances, the series of orders of reflection desired must be identified from a knowledge of the location of the plane whose spacing interval is desired. The most important

1) Buerger, M. J., The application of plane groups to the interpretation of Weissenberg photographs, *Z. Kristallogr. (A)* 91 (1935) 257-264, especially Figs. 1-10, page 259.



ant actual case is that of a photograph taken for the  $b$  axis rotation of a monoclinic crystal (or for the  $a$ ,  $b$ , or  $c$  axis rotation of a triclinic crystal). The important series of reflections here (see beyond) are those from  $100$ ,  $(\bar{1}01)$  and  $(001)$ . If the instrument is started with  $(100)$  initially parallel with the beam, and the rotation brings these three planes parallel with the beam in the order given, then the several series of orders of reflections from these planes will appear on the film with the following co-ordinates:

series of reflections from	$\omega$ co-ordinate
$(100)$	$0^\circ$
$(\bar{1}01)$	$(100) \wedge (\bar{1}01)$
$(001)$	$(100) \wedge (001) = 180^\circ - \beta$

where  $\beta$  is the obtuse angle between the crystallographic axes  $a$  and  $c$ .

### Calculation of Spacing Values from Film Measurements.

The calculation of interplanar spacings from film measurements is made by determining the equivalent of  $\theta$  in the Bragg relation:

$$n\lambda = 2d \sin \theta \quad (1)$$

The actual measurement made is the vertical component of the distance between equivalent spots on each side of the center line,  $\xi = 2.00$  (see

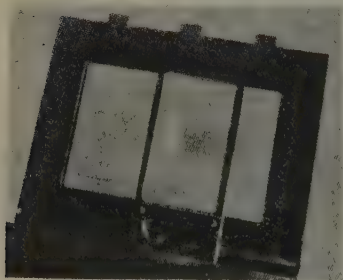


Fig. 9.

Figs. 5, 6, 7, and 8). This double distance,  $s$ , from the center line of the photograph, is measured with the device shown in Fig. 9. In this arrangement, the film is clipped to adjusted position on a glass surface, behind which is the ordinary illuminated opal glass background. The double distance,  $s$ , is measured by means of a sliding frame, whose glass windows bears a fine vertical scratch on its lower surface next to the film. The position of a spot on the film may be determined directly to 0.05 mm. by means of a millimeter scale and vernier at the lower part of the measuring device.

The relation of the measurement,  $s$ , to the Bragg glancing angle  $\theta$  is as follows: The distance,  $s$ , and its corresponding arc,  $A$ , are proportional, thus:

$$A/360^\circ = s/\pi D$$

or

$$A = \frac{360}{\pi D} s \quad (2)$$

where  $D$  is the diameter of the camera. Now the arc  $A/2$  is the complement of the Weissenberg reflection angle,  $\varphi$ :

$$A/2 = 180^\circ - \varphi \quad (3)$$

(note that the use of the designation,  $\varphi$ , corresponds with Weissenberg usage<sup>1</sup>), not with Cohen's usage<sup>2</sup>).

Since  $\theta = \varphi/2$ , (4)

it follows from (3) and (4) that

$$A = 4 (90^\circ - \theta). \quad (5)$$

Combining (5) with (2), gives:

$$(90^\circ - \theta) = \frac{s}{4} \left( \frac{360}{\pi D} \right). \quad (6)$$

For the dimensions of the instrument described in this paper, the instrumental constant  $(360/\pi D)$ , of (6) equals unity. For the purpose of calculation, (4) may be thrown into the convenient form,

$$d = \frac{\frac{n}{2} \lambda}{(\cos 90^\circ - \theta)}. \quad (7)$$

With the aid of (6), this may be given in terms of film measurements,

$$d = \frac{\frac{n}{2} \lambda}{\cos \left( \frac{s}{4} \left[ \frac{360}{\pi D} \right] \right)}. \quad (8)$$

For the dimensions of the instrument described, this reduces to

$$d = \frac{\frac{n}{2} \lambda}{\cos (s/4)}. \quad (8')$$

The data obtained from film measurements may be extrapolated either with the aid of Cohen's analytic method (page 436) or with the aid of Bradley and Jay's graphical method (page 436). The writer prefers the latter because of its visual directness. The values of  $d$  calculated from relation (8) or (8') may be plotted either against Sachs and Weerts'

1) Buerger, M. J., The Weissenberg reciprocal lattice projection and the technique of interpreting Weissenberg photographs. *Z. Kristallogr. (A)* 88 (1934) 360.

2) Cohen, M. U., Precision lattice constants from X-ray powder photographs. *Rev. Sci. Instrum.* 6 (1935) 68—74.

and Cohens' function,  $(90^\circ - \theta) \tan (90^\circ - \theta)$ , or against Bradley and Jay's function,  $\cos^2 \theta$ . Both are about equally convenient.

The values of  $d$  for various parts of the film may either be calculated by means of a computing machine or with the aid of logarithms. In the latter case, seven place logarithms are necessary<sup>1)</sup>. The linear measurements of  $s$  in equations (8) or (8') is made in millimeter units and decimals. The angle  $(90^\circ - \theta)$  of equation (7) thus automatically appears in the form of degrees and decimals. Direct seven place trigonometric functions of angles in this form may be found in Peters' tables.<sup>2)</sup> This form of trigonometric table is necessary for computations made by computing machine. For computations with the aid of logarithms, the lack of seven place logarithm tables of angles expressed in degrees and decimals necessitates a conversion of the decimal form of  $(90^\circ - \theta)$  to degrees, minutes, and seconds. The logarithm may then be looked up in von Vega's tables. It is about as easy to leave the angle in its original decimal form, however, look up its cosine in Peters' decimal tables, and then find the logarithm of this number in von Vega's tables, and there is a somewhat smaller chance of making an error in this sequence.

It should be observed that, in (8) and (8'),  $n$  can only have the few particular values of certain small integers (the integers from 1 to about 30 for crystals having spacings of the magnitudes already recorded), and  $\lambda$  can have only those few values of wave length which are of practical use with present day X-ray diffraction technique (the  $K$  radiations of the elements from about  $Mo$  to  $Ti$ ). It follows that the numerator of (8) and (8') can have only a limited number of definite values, and that therefore all the partial solutions of this part of the spacing calculations can be made once and for all, thus saving needless labor in all future calculations. The writer has performed this task for those wishing to make the spacing calculations with the aid of logarithms: Table II gives the logarithms of all possible values of the numerator,  $\frac{n}{2}\lambda$ , for all values of  $n$  and  $\lambda$  ever likely to be used. The wavelengths of the  $K$  radiations of the elements between  $Zr$  and  $Zn$  (namely  $Y$ ,  $Sr$ ,  $Rb$ ,  $Kr$ ,  $Br$ ,  $Se$ ,  $As$ ,  $Ge$ , and  $Ga$ ) have been omitted from this table because, although the

1) von Vega's tables are recommended: Logarithmic tables of numbers and trigonometrical functions (translated by W. L. F. Fischer), 85th stereotyped edition D. van Nostrand Company, New York.

2) Peters, J., Siebenstellige Werte der trigonometrischen Funktionen von Tausendstel zu Tausendstel des Grades. Verlag der Optischen Anstalt C. P. Goerz Akt.-Ges., Berlin-Friedenau (1918). Obtainable in the United States from G. B. Stechert Co., 33 East 40th. St., New York, N. Y.

wavelength are of appropriate magnitude, the elements themselves form poor X-ray target material for physical reasons. In the preparation of Table II, Siegbahn's<sup>1)</sup> wavelength values have been used, all initial logarithm interpolations have been checked by different men, and all additions have been performed by means of a recording adding machine, whose record has been checked. The values given in the table are therefore believed to be reasonably accurate.

Table II has been found to be a very important aid in decreasing the labor of computation. It eliminates two of the five searches in a

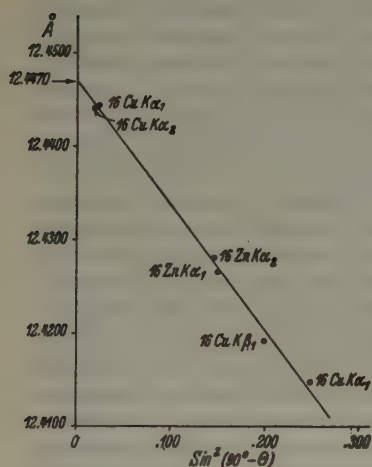


Fig. 10.

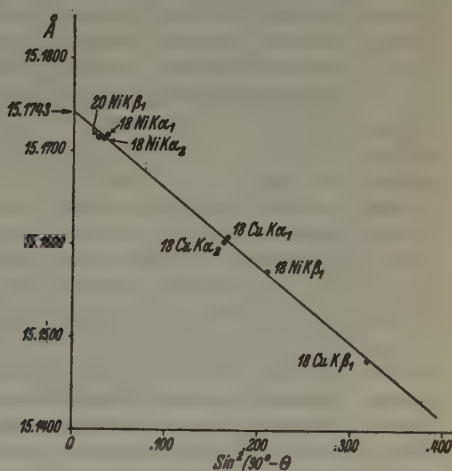


Fig. 11.

seven-place book of tables and eliminates one of the four interpolations, per spacing computation.

In figures 10 and 11, the graphical determinations of the precise lattice constants of two crystals are illustrated. It will be observed that a precision of about 6 significant figures is attainable. The precision is limited by the precision of X-ray wavelengths, and by the fact that greater precision requires accurate temperature control, since the lattice spacings vary some  $0.0000 \times \text{\AA}$  per  $^{\circ}\text{C}$ .

#### Note on the Vanishing of New Errors.

Several new errors are possible in the single crystal precision method just described and are not met with in powder methods. These include:

1) Siegbahn, Manne, *Spektroskopie der Röntgenstrahlen* (1931) 184—185.





$$\log \left( \frac{n}{2} \lambda \right).$$

$n$							
8	9	10	11	12	13	14	15
1.0408886	1.0920411	1.1377986	1.1791913	1.2169799	1.2517420	1.2839266	1.3138449
1.0403127	1.0914652	1.1372227	1.1786154	1.2164040	1.2511661	1.2833507	1.3132690
1.0015607	1.0527132	1.0984707	1.1398634	1.1776520	1.2124141	1.2445987	1.2745170
1.0003699	1.0515224	1.0972199	1.1386726	1.1764612	1.2112233	1.2434079	1.2733262
0.9997133	1.0508658	1.0966233	1.1380160	1.1758046	1.2105667	1.2427513	1.2726696
0.9599377	1.0110902	1.0568477	1.0982404	1.1360290	1.1707911	1.2029757	1.2328940
0.9616887	1.0128412	1.0585987	1.0999914	1.1377800	1.1725421	1.2047267	1.2346450
0.9609519	1.0121044	1.0578619	1.0992546	1.1370432	1.1718053	1.2039899	1.2339082
0.9202486	0.9714011	1.0171586	1.0585513	1.0963399	1.1311020	1.1632866	1.1932049
0.9245873	0.9757398	1.0214973	1.0628900	1.1006786	1.1354407	1.1676253	1.1975436
0.9237641	0.9749166	1.0206741	1.0620668	1.0998554	1.1346175	1.1668021	1.1967204
0.8822285	0.9333810	0.9791385	1.0205312	1.0583198	1.0930819	1.1252665	1.1551848
0.8889681	0.9401206	0.9858781	1.0272708	1.0650594	1.0998215	1.1320061	1.1619244
0.8880842	0.9392367	0.9849942	1.0263869	1.0641755	1.0989376	1.1311222	1.1610405
0.8458451	0.8969976	0.9427551	0.9841478	1.0219364	1.0566985	1.0888831	1.1188014
0.8547165	0.9058690	0.9516265	0.9930192	1.0308078	1.0655699	1.0977545	1.1276728
0.8537688	0.9049213	0.9506788	0.9920715	1.0298601	1.0646222	1.0968068	1.1267251
0.8108882	0.8620407	0.9077982	0.9491909	0.9869795	1.0217416	1.0539262	1.0838445
0.8217362	0.8728887	0.9186462	0.9600389	0.9978275	1.0325896	1.0647742	1.0946925
0.8207268	0.8718793	0.9176368	0.9590295	0.9968181	1.0315802	1.0637648	1.0936831
0.7772963	0.8284488	0.8742063	0.9155990	0.9533876	0.9881497	1.0203343	1.0502526
0.7899280	0.8410805	0.8868380	0.9282307	0.9660193	1.0007814	1.0329660	1.0628843
0.7888455	0.8399980	0.8857555	0.9271482	0.9649368	0.9996989	1.0318835	1.0618018
0.7448717	0.7960242	0.8417817	0.8831744	0.9209630	0.9557251	0.9879097	1.0178280
0.7592235	0.8103760	0.8561335	0.8975262	0.9353148	0.9700769	1.0022615	1.0321798
0.7580546	0.8092071	0.8549646	0.8963573	0.9341459	0.9689080	1.0010926	1.0310109
0.7135074	0.7646599	0.8104174	0.8518101	0.8895987	0.9243608	0.9565454	0.9864637
0.4988672	0.5500197	0.5957772	0.6371699	0.6749585	0.7097206	0.7419052	0.7718235
0.4965422	0.5476947	0.5934522	0.6348449	0.6726335	0.7073956	0.7395802	0.7694985
0.4473317	0.4984842	0.5442417	0.5856344	0.6234230	0.6581851	0.6903697	0.7202880
0.4764780	0.5276305	0.5733380	0.6147807	0.6525693	0.6873314	0.7195160	0.7494343
0.4740122	0.5251647	0.5709222	0.6123149	0.6501035	0.6848656	0.7170502	0.7469685
0.4244766	0.4756291	0.5213866	0.5627793	0.6005679	0.6353300	0.6675146	0.6974329
0.4550308	0.5061833	0.5519408	0.5933335	0.6311221	0.6658842	0.6980688	0.7279871
0.4519896	0.5031421	0.5488996	0.5902923	0.6280809	0.6628430	0.6950276	0.7249459
0.4020742	0.4532267	0.4989842	0.5403769	0.5781655	0.6129276	0.6451122	0.6750305
8	9	10	11	12	13	14	15





$\log \left( \frac{n}{2} \lambda \right)$  (Continuation).

$n$							
23	24	25	26	27	28	29	30
1.4995264	1.5180098	1.5357386	1.5527720	1.5691624	1.5849566	1.6004966	1.6149499
1.4989505	1.5174339	1.5351627	1.5521961	1.5685865	1.5843807	1.5996207	1.6143440
1.4604985	1.4786819	1.4964407	1.5134441	1.5298345	1.5456287	1.5608687	1.5755920
1.4690077	1.4774911	1.4952199	1.5122533	1.5286437	1.5444379	1.5596779	1.5744012
1.4583511	1.4768345	1.4945633	1.5115967	1.5279871	1.5437813	1.5590213	1.5737446
1.4185755	1.4370589	1.4547877	1.4718211	1.4882115	1.5040057	1.5192457	1.5339690
1.4203265	1.4388099	1.4565387	1.4735721	1.4899625	1.5057567	1.5209967	1.5357200
1.4195897	1.4380731	1.4558019	1.4728353	1.4892257	1.5050199	1.5202599	1.5349832
1.3788864	1.3973698	1.4150986	1.4321320	1.4485224	1.4643166	1.4795566	1.4942799
1.3832251	1.4017085	1.4194373	1.4364707	1.4528611	1.4686553	1.4838953	1.4986186
1.3824019	1.4008853	1.4186141	1.4356475	1.4520379	1.4678321	1.4830721	1.4977954
1.3408663	1.3593497	1.3770785	1.3941119	1.4105023	1.4262965	1.4415365	1.4562598
1.3476059	1.3660893	1.3838181	1.4008515	1.4172419	1.4330361	1.4482761	1.4629994
1.3467220	1.3652054	1.3829342	1.3999676	1.4163580	1.4321522	1.4473922	1.4621155
1.3044829	1.3229663	1.3406951	1.3577285	1.3741189	1.3899131	1.4051531	1.4198764
1.3133543	1.3318377	1.3495665	1.3665999	1.3829903	1.3987845	1.4140245	1.4287478
1.3124066	1.3308900	1.3486188	1.3656522	1.3820426	1.3978368	1.4130768	1.4278001
1.2695260	1.2880094	1.3057382	1.3227716	1.3391620	1.3549562	1.3701962	1.3849195
1.2803740	1.2988574	1.3165862	1.3336196	1.3500100	1.3658042	1.3810442	1.3957675
1.2793646	1.2978480	1.3155768	1.3326102	1.3490006	1.3647948	1.3800348	1.3947581
1.2359341	1.2544175	1.2721463	1.2891797	1.3055701	1.3213643	1.3366043	1.3513276
1.2485658	1.2670492	1.2847780	1.3018114	1.3182018	1.3339960	1.3492360	1.3639593
1.2474833	1.2659667	1.2836955	1.3007289	1.3171193	1.3329135	1.3481535	1.3628768
1.2035095	1.2219929	1.2397217	1.2567551	1.2731455	1.2889397	1.3041797	1.3189030
1.2178613	1.2363447	1.2540735	1.2711069	1.2874973	1.3032915	1.3185315	1.3332548
1.2166924	1.2351758	1.2529046	1.2699380	1.2863284	1.3021226	1.3173626	1.3320859
1.1721452	1.1906286	1.2083574	1.2253908	1.2417812	1.2575754	1.2728154	1.2875387
0.9575050	0.9759884	0.9937172	1.0107506	1.0271410	1.0429352	1.0581752	1.0728985
0.9551800	0.9736634	0.9913922	1.0084256	1.0248160	1.0406102	1.0558502	1.0705735
0.9059695	0.9244529	0.9421817	0.9592151	0.9756055	0.9913997	1.0066397	1.0213660
0.9351158	0.9535992	0.9713280	0.9883614	1.0047518	1.0205460	1.0357860	1.0505093
0.9326500	0.9511334	0.9688622	0.9858956	1.0022860	1.0180802	1.0333202	1.0480435
0.8831144	0.9015978	0.9193266	0.9363600	0.9527504	0.9685446	0.9837846	0.9985079
0.9136686	0.9321520	0.9498808	0.9669142	0.9833046	0.9990988	1.0143388	1.0290621
0.9106274	0.9291108	0.9468396	0.9638730	0.9802634	0.9960576	1.0112976	1.0260209
0.8607120	0.8791954	0.8969242	0.9139576	0.9303480	0.9461422	0.9613822	0.9761055
23	24	25	26	27	28	29	30

 $n$



a) Error in crystal orientation. If the plane in question is not parallel with the axis of rotation, the series of orders of reflection do not trace out an accurate helix on the film cylinder. The orientation error cannot be very large, for the Weissenberg screen will not permit a reflection to reach the film if the plane from which it is received has an orientation error in excess of about  $\frac{1}{2}^\circ$  for the constants of the instrument described.

b) Error due to non-parallelism of translation path with crystal rotation axis.

c) Error in aligning the film on the measuring device shown in Fig. 9.

These errors will not be completely discussed here; it will be sufficient to remark that all tend toward zero as  $\theta$  approaches  $90^\circ$ . Since this is true for error a), the method is independent of crystal imperfection.

### Planning a Run.

In order to distribute points to the best advantage on a graphical solution like Fig. 10 or 11, it is necessary to carefully plan the run in advance. Indeed, failure to take this precaution may result in the appearance of no points at all within the recording range of the apparatus.

In order to plan a run, the value of the spacing to be precisely determined must be approximately known in advance.

Since, for the zero layer line,

$$\xi = 2 \sin \theta \quad (9)$$

Bragg's law,

$$n\lambda = 2d \sin \theta \quad (1)$$

can be conveniently expressed

$$n\lambda = d\xi. \quad (10)$$

The approximate value of  $d$  is known, and the  $\xi$  range which can be recorded by the apparatus is also known. The possible range of  $n\lambda$  values may therefore be determined which will give reflections within the range of the apparatus. (In this connection account must be taken of the absence of certain orders due to space group extinctions. In many cases the odd orders of reflection are not available for measurement purposes because of the presence of a glide plane or even-fold screw axis.) The appropriate wavelengths which will give rise to recordable reflections are accordingly determined. Since, as already explained, only a limited number of definite  $n\lambda$  values are possible, an  $n\lambda$  table may be prepared which will show all available values at a glance. Such a table is of the greatest value in planning the run. Table III gives the required data for the precision required in the present connection. It is compiled for use with a 20 inch slide rule, so that values less than 5 are given to 4 significant figures, and values greater than 5 are given to 3 significant figures.

The values listed are all adding machine sums, and are believed to be accurate.

When the possible orders and wavelengths have been selected, it is necessary to calculate the  $\xi$  value of each combination to later identify it on the film. This is done by rearranging (10):

$$\xi = n\lambda/d \quad (14)$$

This entire computation is best arranged in a table. An example is given in Table IV in which radiations of wavelength shorter than  $ZnK\alpha_1$  have been neglected. The right hand column of Table IV gives the  $\xi$  co-ordinates of all possible reflections which can arise with the crystal spacing in question. The middle column gives the corresponding radiation giving rise to each possible reflection. After the appropriate radiations for the run have been selected, and the run made, the radiation and order of each reflection can be identified by superposing the film on the chart of Fig. 8 and comparing the  $\xi$  co-ordinate of each reflection of the series with the expected approximate  $\xi$  co-ordinates of possible reflections listed in Table IV.

It may be pointed out that the number of radiations which can give rise to appropriate reflections for small interplanar spacings is quite limited; for large spacings, the choice is less restricted. This is partly because the  $n\lambda$  range itself is directly proportional to  $d$ , as indicated by (10), and partly because with larger values of  $n\lambda$ , new, greater values of  $n$  become available, each with an appropriate value of  $\lambda$ .

The production of X-radiation of appropriate wavelength to give a sufficient number of reflections for a desired precision may be accomplished in several ways:

1) By the use of short wavelengths such as  $MoK$ ,  $NbK$  and  $ZrK$ . Each of these gives a relatively large number of orders because of its short wavelength. The disadvantage of using these radiations is that (a) the scattering power falls off directly as  $\sin \theta/\lambda$ , so that these short wavelengths require very long exposures. Complicated crystals give no reflections in the correct range with these radiations no matter how long the exposure, (b) these radiations are relatively penetrating and hard to shield, especially with long exposures, (c) the radiations are not very clean, and (d)  $Nb$  and  $Zr$  are at present difficult to obtain in appropriate form for target metals.

2) By the use of alloy targets<sup>1</sup>). This method has the disadvantage that the appropriate alloy to use changes with each new interatomic spacing, according as Table IV indicates different strategic wavelength combinations. About the only

---

1) Jette, Eric. R., and Foote, Frank, Precision determination of lattice constants. J. Chem. Physics 3 (1935) 641. See also Regler, F., Über eine neue Methode zur vollständigen röntgenographischen Feinstruktur-Untersuchung an technischen Werkstücken. Z. Physik 74 (1932) 558.

Table III.

Radiation	$\eta$						
	1	2	3	4	5	6	7
Ti $\alpha_2$	2.747	5.49	8.24	10.99	13.73	16.48	19.23
Ti $\alpha_1$	2.743	5.49	8.23	10.97	13.72	16.46	19.20
Ti $\beta_1$	2.509	5.02	7.53	10.04	12.55	15.05	17.56
V $\alpha_2$	2.502	5.00	7.51	10.01	12.51	15.01	17.51
V $\alpha_1$	2.498	4.997	7.50	9.99	12.49	14.99	17.49
Cr $\alpha_2$	2.289	4.578	6.87	9.16	11.44	13.73	16.02
Cr $\alpha_1$	2.285	4.570	6.86	9.14	11.43	13.71	16.00
V $\beta_1$	2.280	4.559	6.84	9.12	11.40	13.68	15.96
Mn $\alpha_2$	2.102	4.203	6.30	8.41	10.51	12.61	14.71
Mn $\alpha_1$	2.098	4.195	6.29	8.39	10.49	12.59	14.68
Cr $\beta_1$	2.081	4.161	6.24	8.32	10.40	12.48	14.56
Fe $\alpha_2$	1.936	3.872	5.81	7.74	9.68	11.62	13.55
Fe $\alpha_1$	1.932	3.864	5.80	7.73	9.66	11.59	13.52
Mn $\beta_1$	1.906	3.812	5.72	7.62	9.53	11.44	13.34
Co $\alpha_2$	1.789	3.578	5.37	7.16	8.95	10.74	12.52
Co $\alpha_1$	1.785	3.571	5.36	7.14	8.93	10.71	12.50
Fe $\beta_1$	1.753	3.506	5.26	7.01	8.77	10.52	12.27
Ni $\alpha_2$	1.658	3.317	4.975	6.63	8.29	9.95	11.61
Ni $\alpha_1$	1.655	3.309	4.964	6.62	8.27	9.93	11.58
Co $\beta_1$	1.617	3.235	4.852	6.47	8.09	9.70	11.32
Cu $\alpha_2$	1.544	3.082	4.624	6.16	7.71	9.25	10.79
Cu $\alpha_1$	1.537	3.075	4.612	6.15	7.69	9.22	10.76
Ni $\beta_1$	1.497	2.994	4.491	5.99	7.49	8.98	10.48
Zn $\alpha_2$	1.436	2.872	4.308	5.74	7.18	8.62	10.05
Zn $\alpha_1$	1.432	2.864	4.297	5.73	7.16	8.59	10.03
Cu $\beta_1$	1.389	2.779	4.168	5.56	6.95	8.34	9.73
Zn $\beta_1$	1.293	2.585	3.878	5.17	6.46	7.76	9.05
Zr $\alpha_2$	.789	1.577	2.366	3.154	3.943	4.731	5.52
Zr $\alpha_1$	.784	1.569	2.353	3.137	3.922	4.706	5.49
Nb $\alpha_2$	.749	1.498	2.247	2.996	3.745	4.493	5.24
Nb $\alpha_1$	.745	1.489	2.234	2.979	3.724	4.468	5.21
Mo $\alpha_2$	.713	1.426	2.138	2.851	3.564	4.277	4.990
Mo $\alpha_1$	.708	1.416	2.123	2.831	3.539	4.247	4.955
Zr $\beta_1$	.700	1.401	2.101	2.801	3.502	4.202	4.902
Nb $\beta_1$	.664	1.329	1.993	2.658	3.322	3.986	4.651
Mo $\beta_1$	.631	1.262	1.893	2.524	3.155	3.786	4.417

Radiation	1	2	3	4	5	6	7

$n\lambda$ .

$n$							
8	9	10	11	12	13	14	15
21.97	24.72	27.47	30.21	32.96	35.71	38.46	41.20
21.95	24.69	27.43	30.18	32.92	35.66	38.40	41.15
20.07	22.58	25.09	27.60	30.11	32.62	35.13	37.64
20.02	22.52	25.02	27.52	30.03	32.53	35.03	37.53
19.99	22.49	24.98	27.48	29.98	32.48	34.98	37.48
18.31	20.60	22.89	25.18	27.47	29.76	32.04	34.33
18.28	20.57	22.85	25.14	27.42	29.71	31.99	34.28
18.24	20.52	22.80	25.08	27.36	29.64	31.92	34.20
16.81	18.91	21.02	23.12	25.22	27.32	29.42	31.52
16.78	18.88	20.98	23.07	25.17	27.27	29.37	31.46
16.64	18.73	20.81	22.89	24.97	27.05	29.13	31.21
15.49	17.42	19.36	21.30	23.23	25.17	27.10	29.04
15.46	17.39	19.32	21.25	23.19	25.12	27.05	28.98
15.25	17.16	19.06	20.97	22.87	24.78	26.69	28.59
14.31	16.10	17.89	19.68	21.47	23.26	25.05	26.84
14.28	16.07	17.85	19.64	21.42	23.21	24.99	26.78
14.02	15.78	17.53	19.28	21.04	22.79	24.54	26.30
13.27	14.93	16.58	18.24	19.90	21.56	23.22	24.88
13.24	14.89	16.55	18.20	19.85	21.51	23.16	24.82
12.94	14.56	16.17	17.79	19.41	21.03	22.64	24.26
12.33	13.87	15.41	16.95	18.49	20.04	21.58	23.12
12.30	13.84	15.37	16.91	18.45	19.99	21.52	23.06
11.98	13.47	14.97	16.47	17.97	19.46	20.96	22.46
11.49	12.92	14.36	15.80	17.23	18.67	20.10	21.54
11.46	12.89	14.32	15.75	17.19	18.62	20.05	21.48
11.12	12.50	13.89	15.28	16.67	18.06	19.45	20.84
10.34	11.63	12.93	14.22	15.51	16.80	18.10	19.39
6.31	7.10	7.89	8.67	9.46	10.25	11.04	11.83
6.27	7.06	7.84	8.63	9.41	10.20	10.98	11.76
5.99	6.74	7.49	8.24	8.99	9.74	10.48	11.23
5.96	6.70	7.45	8.19	8.94	9.68	10.43	11.17
5.70	6.42	7.13	7.84	8.55	9.27	9.98	10.69
5.66	6.37	7.08	7.79	8.49	9.20	9.91	10.62
5.60	6.30	7.00	7.70	8.40	9.10	9.80	10.50
5.32	5.98	6.64	7.31	7.97	8.64	9.30	9.97
5.05	5.68	6.31	6.94	7.57	8.20	8.83	9.47
8	9	10	11	12	13	14	15

 $n$



Table III.

Radiation	$n$						
	16	17	18	19	20	21	22
<i>Ti</i> $\alpha_2$	43.95	46.70	49.44	52.2	54.9	57.7	60.4
<i>Ti</i> $\alpha_1$	43.89	46.63	49.38	52.1	54.9	57.6	60.4
<i>Ti</i> $\beta_1$	40.14	42.65	45.16	47.67	50.2	52.7	55.2
<i>V</i> $\alpha_2$	40.03	42.54	45.04	47.54	50.0	52.5	55.0
<i>V</i> $\alpha_1$	39.97	42.47	44.97	47.47	49.97	52.5	55.0
<i>Cr</i> $\alpha_2$	36.62	38.94	41.20	43.49	45.78	48.07	50.4
<i>Cr</i> $\alpha_1$	36.56	38.85	41.13	43.42	45.70	47.99	50.3
<i>V</i> $\beta_1$	36.48	38.75	41.03	43.31	45.59	47.87	50.2
<i>Mn</i> $\alpha_2$	33.62	35.73	37.83	39.93	42.03	44.13	46.23
<i>Mn</i> $\alpha_1$	33.58	35.66	37.76	39.85	41.95	44.05	46.15
<i>Cr</i> $\beta_1$	33.29	35.37	37.45	39.53	41.61	43.69	45.77
<i>Fe</i> $\alpha_2$	30.98	32.94	34.85	36.78	38.72	40.66	42.59
<i>Fe</i> $\alpha_1$	30.94	32.85	34.78	36.71	38.64	40.57	42.51
<i>Mn</i> $\beta_1$	30.50	32.41	34.31	36.22	38.12	40.03	41.94
<i>Co</i> $\alpha_2$	28.63	30.42	32.21	33.99	35.78	37.57	39.36
<i>Co</i> $\alpha_1$	28.56	30.35	32.14	33.92	35.71	37.49	39.28
<i>Fe</i> $\beta_1$	28.05	29.80	31.55	33.31	35.06	36.81	38.57
<i>Ni</i> $\alpha_2$	26.53	28.19	29.85	31.51	33.17	34.83	36.48
<i>Ni</i> $\alpha_1$	26.47	28.13	29.78	31.44	33.09	34.74	36.40
<i>Co</i> $\beta_1$	25.88	27.50	29.11	30.73	32.35	33.97	35.58
<i>Cu</i> $\alpha_2$	24.66	26.20	27.74	29.28	30.82	32.37	33.91
<i>Cu</i> $\alpha_1$	24.60	26.14	27.67	29.21	30.75	32.29	33.82
<i>Ni</i> $\beta_1$	23.95	25.45	26.95	28.44	29.94	31.44	32.94
<i>Zn</i> $\alpha_2$	22.98	24.41	25.85	27.28	28.72	30.16	31.59
<i>Zn</i> $\alpha_1$	22.92	24.35	25.78	27.21	28.64	30.08	31.51
<i>Cu</i> $\beta_1$	22.23	23.62	25.04	26.40	27.79	29.18	30.57
<i>Zn</i> $\beta_1$	20.68	21.97	23.27	24.56	25.85	27.14	28.44
<i>Zr</i> $\alpha_2$	12.62	13.40	14.19	14.98	15.77	16.56	17.35
<i>Zr</i> $\alpha_1$	12.55	13.33	14.12	14.90	15.69	16.47	17.25
<i>Nb</i> $\alpha_2$	11.98	12.73	13.48	14.23	14.98	15.73	16.48
<i>Nb</i> $\alpha_1$	11.92	12.66	13.40	14.15	14.89	15.64	16.38
<i>Mo</i> $\alpha_2$	11.40	12.12	12.83	13.54	14.26	14.97	15.68
<i>Mo</i> $\alpha_1$	11.32	12.03	12.74	13.45	14.16	14.86	15.57
<i>Zr</i> $\beta_1$	11.20	11.94	12.64	13.34	14.04	14.74	15.44
<i>Nb</i> $\beta_1$	10.63	11.29	11.96	12.62	13.29	13.95	14.62
<i>Mo</i> $\beta_1$	10.10	10.73	11.36	11.99	12.62	13.25	13.88
Radiation	16	17	18	19	20	21	22

nλ. (Continuation).

n							
23	24	25	26	27	28	29	30
63.2	65.9	68.7	71.4	74.2	76.9	79.7	82.4
63.1	65.8	68.6	71.3	74.1	76.8	79.6	82.3
57.7	60.2	62.7	65.2	67.7	70.3	72.8	75.3
57.5	60.1	62.6	65.1	67.6	70.1	72.6	75.1
57.5	60.0	62.5	65.0	67.5	70.0	72.5	75.0
52.6	54.9	57.2	59.5	61.8	64.1	66.4	68.7
52.6	54.8	57.1	59.4	61.7	64.0	66.3	68.6
52.4	54.7	57.0	59.3	61.6	63.8	66.1	68.4
48.33	50.4	52.5	54.6	56.7	58.8	60.9	63.0
48.24	50.3	52.4	54.5	56.6	58.7	60.8	62.9
47.85	49.93	52.0	54.1	56.2	58.3	60.3	62.4
44.53	46.46	48.40	50.3	52.3	54.2	56.1	58.1
44.44	46.37	48.30	50.2	52.2	54.1	56.0	58.0
43.84	45.75	47.66	49.56	51.5	53.4	55.3	57.2
41.15	42.94	44.73	46.52	48.31	50.1	51.9	53.7
41.06	42.85	44.63	46.42	48.20	49.99	51.8	53.6
40.32	42.07	43.83	45.58	47.33	49.08	50.8	52.6
38.14	39.80	41.46	43.12	44.78	46.44	48.09	49.75
38.05	39.71	41.36	43.02	44.67	46.33	47.98	49.64
37.20	38.82	40.44	42.05	43.67	45.29	46.90	48.52
35.45	36.99	38.53	40.07	41.61	43.15	44.69	46.24
35.36	36.90	38.44	39.97	41.51	43.05	44.58	46.12
34.43	35.93	37.43	38.92	40.42	41.92	43.42	44.91
33.03	34.46	35.90	37.34	38.77	40.21	41.64	43.08
32.94	34.37	35.81	37.24	38.67	40.10	41.53	42.97
31.96	33.35	34.74	36.12	37.51	38.90	40.29	41.68
29.73	31.02	32.32	33.61	34.90	36.19	37.49	38.78
18.14	18.92	19.71	20.50	21.29	22.08	22.87	23.66
18.04	18.82	19.61	20.39	21.18	21.96	22.74	23.53
17.22	17.97	18.72	19.47	20.22	20.97	21.72	22.47
17.13	17.87	18.62	19.36	20.11	20.85	21.60	22.34
16.39	17.11	17.82	18.53	19.25	19.96	20.67	21.38
16.28	16.99	17.70	18.40	19.11	19.82	20.53	21.23
16.11	16.81	17.51	18.21	18.91	19.61	20.31	21.01
15.28	15.95	16.61	17.27	17.94	18.60	19.27	19.93
14.51	15.14	15.78	16.41	17.04	17.67	18.30	18.93
23	24	25	26	27	28	29	30

n

Table IV.

Determination of appropriate radiation and location of reflections in precision determination of  $b$  axis of lollingite (new orientation).

$$d \approx 2.85 \text{ \AA},$$

$$n\lambda \approx d\xi \begin{cases} 1.9965 \\ 1.526 \end{cases} \approx 4.35 \text{ to } 5.69$$

only even values of  $n$  available.

$n$ values (derived from table III) between recordable limits 4.35 to 5.69 and for even values of $n$	order of reflection and radiation (derived from table III)	expected approximate values of $\xi (= n\lambda/d)$
5.56	$4\text{CuK}\beta_1$	1.951
$\{5.49\}$	$\{2\text{TiK}\alpha_2\}$	$\{1.926\}$
$\{5.49\}$	$\{2\text{TiK}\alpha_1\}$	$\{1.926\}$
5.17	$4\text{ZnK}\beta_1$	1.814
5.02	$2\text{TiK}\beta_1$	1.762
$\{5.00\}$	$\{2\text{VK}\alpha_2\}$	$\{1.755\}$
$\{4.997\}$	$\{2\text{VK}\alpha_1\}$	$\{1.753\}$
$\{4.578\}$	$\{2\text{CrK}\alpha_2\}$	$\{1.606\}$
$\{4.570\}$	$\{2\text{CrK}\alpha_1\}$	$\{1.603\}$
4.559	$2\text{VK}\beta_1$	1.599

way out of this difficulty is to use one alloy containing all the 9 metals from Zn through Ti.

3) By changing targets. Since the instrument described gives rise to focussed reflections whose positions are determined by the limiting aperture of the pinhole

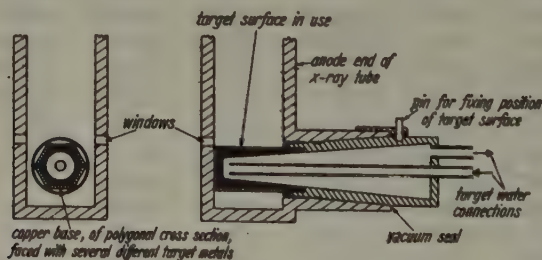


Fig. 12.

system and are independent of the position of the focal spot on the X-ray target, this procedure is a permissible one. The number of changes per run can be somewhat reduced by the use of alloy targets. The changes, however, are annoying, since they require letting down the vacuum, cleaning and regreasing the target seal, re-evacuating, etc. The changing of targets is so important in precision technique that the writer

suggests a new target design for X-ray tubes (Fig. 12) such that rotation of the target in its conical vacuum seal brings different target materials to face the cathode ray beam, thus giving rise to different radiations<sup>1</sup>). This permits the change of radiations during the progress of the run without any trouble whatever.

## The Precision Determination of Interplanar Angles and Interlinear Angles.

### General Methods of Determining Angles by Moving Film Methods.

The angles between planes in a crystal may be determined in a number of ways by moving film methods. For definiteness, the Weissenberg method will be specifically assumed in this discussion. These methods include:

(1) The direct determination of the angle on the Weissenberg film, by measuring the  $\omega$  interval on the equatorial photograph between the Z lines containing the two series of reflection orders of the two planes whose interfacial angle is required.

(2) The determination of the offsets of dome reflections on  $n$ -layer films as compared with the lines of corresponding pinacoid reflections on the equatorial film<sup>2</sup>). Neither of these methods is capable of precision of the order dealt with in this paper. This is partly due to the fact that errors in the initial orientation of the crystal to parallelism with the rotation axis give large errors in the determination of  $\omega$  intervals, and partly because focussing is of such a character that reflection spots on the film are focussed with respect to  $\varphi$ ,  $\xi$  but not with respect to  $\omega$ . Precision in angular determination must therefore be based upon  $\varphi$ , measurements. In other words, angular precision must be derived from interplanar spacing precision measurements. This is discussed below:

### Triangulation Determination of Interfacial Angles.

**General Theory and Method.** The writer has already pointed out that a method of triangulation<sup>3</sup>) may be used for the determination of interfacial angles. This method, which is discussed briefly below, is

---

1) A similar construction has been proposed by Regler, F., *Neue Methode zur Untersuchung von Faserstrukturen und Nachweis von inneren Spannungen an technischen Werkstücken*. Z. Physik 71 (1931) 385.

2) Buerger, M. J., The X-ray determination of lattice constants and axial ratios of crystals belonging to the oblique systems. *Amer. Mineralog.* 22 (1937) 416—435.

3) Buerger, M. J., Crystals of the realgar type: The symmetry, unit cell, and space group of nitrogen sulfide. *Amer. Mineralog.* 21 (1936) 580.



ideally adapted to the determination of all crystallographic angles with a precision equal to the precision of determining interplanar spacings, already discussed.

Given any two planes,  $(h_1k_1l_1)$  and  $(h_2k_2l_2)$ , of any crystal; these planes determine the zone  $[(h_1k_1l_1)(h_2k_2l_2)]$ . The plane  $(h_2-h_1; k_2-k_1; l_2-l_1)$  is also in this zone<sup>1</sup>). The spacings of these three planes may be precisely determined with the aid of the instrument and methods discussed, from measurements taken from an equatorial photograph with the zone  $[(h_1k_1l_1)(h_2k_2l_2)]$  as a rotation axis. A reciprocal lattice with proportionality constant unity may now be imagined (Fig. 13). In this reciprocal lattice, the reciprocals of the spacings  $d_{(h_1k_1l_1)}$ ,  $d_{(h_2k_2l_2)}$  and  $d_{(h_2-h_1; k_2-k_1; l_2-l_1)}$  are vectors from the origin to the points  $[[h_1k_1l_1]]$ ,  $[[h_2k_2l_2]]$ , and

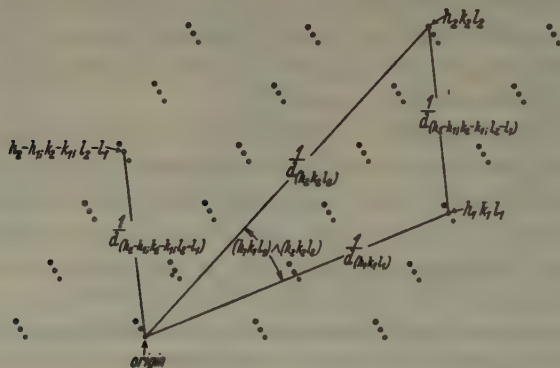


Fig. 13.

$[[h_2-h_1; k_2-k_1; l_2-l_1]]$ . The latter vector is also the vector connecting the points  $[[h_1k_1l_1]]$  and  $[[h_2k_2l_2]]$ . The reciprocals of the three spacing measurements,  $d_{(h_1k_1l_1)}$ ,  $d_{(h_2k_2l_2)}$ , and  $d_{(h_2-h_1; k_2-k_1; l_2-l_1)}$ , thus form a triangle whose angle at the origin is the interfacial angle  $(h_1k_1l_1) \wedge (h_2k_2l_2)$ . The three sides of this triangle have been precisely determined; therefore the interfacial angle may be precisely computed. The following relations are appropriate for precision computations:

$$(h_1k_1l_1) \wedge (h_2k_2l_2) = 2\cos^{-1} \sqrt{\frac{\sum \frac{1}{d}}{2} \left( \frac{\sum \frac{1}{d}}{2} - \frac{1}{d_{(h_2-h_1; k_2-k_1; l_2-l_1)}} \right) d_{(h_1k_1l_1)} \cdot d_{(h_2k_2l_2)}} \quad (12)$$

1) Rogers, Austin F., The addition and subtraction rule in geometrical crystallography. *Amer. Mineralog.* **11** (1926) 303—345.

$$(h_1 k_1 l_1) \wedge (h_2 k_2 l_2) =$$

$$2 \sin^{-1} \sqrt{\left( \frac{\sum \frac{1}{d}}{2} - \frac{1}{d(h_1 k_1 l_1)} \right) \left( \frac{\sum \frac{1}{d}}{2} - \frac{1}{d(h_2 k_2 l_2)} \right) d_{(h_1 k_1 l_1)} \cdot d_{(h_2 k_2 l_2)}} \quad (12')$$

Application to Monoclinic Cell Axes. — The determination of the axial ratio and the crystallographic angle,  $\beta$ , of monoclinic crystals provides a very important application of the general case discussed above. Fig. 14A shows a monoclinic reciprocal lattice, having proportionality constant unity, projected on (010). The three vectors,  $1/d_{(100)}$ ,  $1/d_{(\bar{1}01)}$ , and  $1/d_{(001)}$  form a triangle having the supplement of the crystallographic angle  $\beta$  at the origin. This may be computed

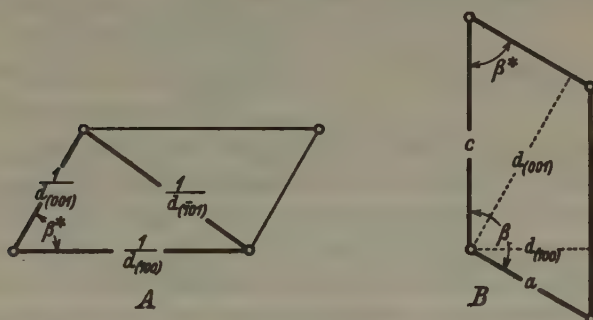


Fig. 14.

from precision spacing determination of  $d_{(100)}$ ,  $d_{(\bar{1}01)}$ , and  $d_{(001)}$ , derived from the  $b$  axis rotation, equator photograph, with the aid of the relation:

$$\beta^* = 2 \cos^{-1} \sqrt{\frac{\sum \frac{1}{d}}{2} \left( \frac{\sum \frac{1}{d}}{2} - \frac{1}{d_{(\bar{1}01)}} \right) d_{(100)} \cdot d_{(001)}} \quad (13)$$

When  $\beta^*$  has been precisely determined in this fashion, the direct axes of the monoclinic crystal may be computed with the aid of the relations (see Fig. 14B):

$$a = d_{(100)} / \sin \beta^* \quad (14)$$

$$b = d_{(010)} \quad (15)$$

$$c = d_{(001)} / \sin \beta^* \quad (16)$$

$$\beta = 180^\circ - \beta^*. \quad (17)$$

Application to Triclinic Cell Axes. — For triclinic crystals, the three reciprocal cell angles,  $\alpha^*$ ,  $\beta^*$  and  $\gamma^*$  are computable from spacing measurements with the aid of the following relations analogous to (13):

$$\alpha^* = 2 \cos^{-1} \sqrt{\frac{\sum \frac{1}{d}}{2} \left( \frac{\sum \frac{1}{d}}{2} - \frac{1}{d_{(011)}} \right) d_{(001)} \cdot d_{(010)}} \quad (18)$$

$$\beta^* = 2 \cos^{-1} \sqrt{\frac{\sum \frac{1}{d}}{2} \left( \frac{\sum \frac{1}{d}}{2} - \frac{1}{d_{(101)}} \right) d_{(100)} \cdot d_{(001)}} \quad (19)$$

$$\gamma^* = 2 \cos^{-1} \sqrt{\frac{\sum \frac{1}{d}}{2} \left( \frac{\sum \frac{1}{d}}{2} - \frac{1}{d_{(110)}} \right) d_{(010)} \cdot d_{(100)}} \quad (20)$$

The standard crystallographic interaxial angles,  $\alpha$ ,  $\beta$  and  $\gamma$ , may be calculated from the reciprocal interaxial angles,  $\alpha^*$ ,  $\beta^*$ , and  $\gamma^*$ , [(18), (19) and (20)] with the aid of the relations<sup>1)</sup>.

$$\alpha = 2 \sin^{-1} \sqrt{\frac{\sin \left( \frac{\alpha^* + \beta^* + \gamma^*}{2} \right) \sin \left( \frac{\alpha^* + \beta^* + \gamma^*}{2} - \alpha^* \right)}{\sin \beta^* \sin \gamma^*}} \quad (21)$$

$$\beta = 2 \sin^{-1} \sqrt{\frac{\sin \left( \frac{\alpha^* + \beta^* + \gamma^*}{2} \right) \sin \left( \frac{\alpha^* + \beta^* + \gamma^*}{2} - \beta^* \right)}{\sin \alpha^* \sin \gamma^*}} \quad (22)$$

$$\gamma = 2 \sin^{-1} \sqrt{\frac{\sin \left( \frac{\alpha^* + \beta^* + \gamma^*}{2} \right) \sin \left( \frac{\alpha^* + \beta^* + \gamma^*}{2} - \gamma^* \right)}{\sin \beta^* \sin \alpha^*}} \quad (23)$$

The direct cell axes are related to the reciprocal cell axes and angles by relations of the type:

$$a = \frac{b^* c^* \sin \alpha^*}{v^*} \quad (24)$$

For the present purposes,  $v^*$  may be expanded as follows:

$$v^* = a^* b^* c^* \sin \alpha^* \sin \beta^* \sin \gamma^* \quad (25)$$

$$= a^* b^* c^* \sin \alpha^* \sin \beta \sin \gamma^* \quad (26)$$

$$= a^* b^* c^* \sin \alpha \sin \beta^* \sin \gamma^* \quad (27)$$

By combining (24) with (25), (26), and (27), the several linear axes of the triclinic unit may therefore be calculated from spacing measurements as follows:

$$a = \frac{d_{(100)}}{\sin \beta^* \sin \gamma^*} = \frac{d_{(100)}}{\sin \beta \sin \gamma^*} \quad (28)$$

$$b = \frac{d_{(010)}}{\sin \alpha^* \sin \gamma^*} = \frac{d_{(100)}}{\sin \alpha \sin \gamma^*} \quad (29)$$

$$c = \frac{d_{(001)}}{\sin \alpha^* \sin \beta^*} = \frac{d_{(100)}}{\sin \alpha \sin \beta^*} \quad (30)$$

<sup>1)</sup> Goldschmidt, V., Index der Kristallformen der Mineralien. Vol. I, Berlin, 1886, page 83.

### Discussion.

In the foregoing discussion, the writer has described an instrument for, and given an account of, a thoroughly general technique for the direct precision determination of all the geometrical features of crystal lattices. These include the general geometrical features:

- (1) The interplanar spacing,  $d_{(hkl)}$ , of any index,  $(hkl)$ .
- (2) The interfacial angle,  $(h_1k_1l_1) \wedge (h_2k_2l_2)$ , for any indices  $(h_1k_1l_1)$  and  $(h_2k_2l_2)$ .

The technique also leads to the following special geometrical quantities, important in systematic crystallography and crystallographic description:

- (3) The linear and angular lattice constants  $a^*$ ,  $b^*$ ,  $c^*$ ,  $\alpha^*$ ,  $\beta^*$ ,  $\gamma^*$ , of the reciprocal lattice.
- (4) The linear and angular lattice constants,  $a$ ,  $b$ ,  $c$ ,  $\alpha$ ,  $\beta$ ,  $\gamma$ , of the direct crystal lattice.

A precision of about 6 significant figures is possible and may be assured by the appropriate selection of wavelengths to give many, well-located, reflection data. This permits computation of crystallographic angles with an accuracy of a few seconds of arc. This accuracy is independent of minor crystal imperfections of the type which prevent the attainment of greater accuracy than a few minutes of arc in the ordinary optical goniometry. The accuracy obtainable by the new method is not only spectacular compared with that ordinarily achieved in optical goniometry of surface morphology, but the results are also much more reliable than those obtained by the older methods. This is because accuracy in surface morphological studies depends on identity of surface angles with true lattice angles. Crystal imperfection disturbs this identity, and renders the meaning of surface measurements uncertain. Accuracy in the new method, on the other hand, depends on the measurements of interplanar spacings, and these are independent of crystal imperfections.

The instrument described is ideally suited to further development in the direction of crystal temperature control. The Weissenberg layer line screen affords an excellent opportunity for arranging abnormal temperatures near the crystal while maintaining normal temperatures in the region of the film.

### Acknowledgments.

The apparatus and accessories described in this paper were constructed by Mr. O. von der Heyde from the writer's verbal instructions and crude sketches. It is a pleasure to acknowledge his co-operation and excellent workmanship.



The writer is indebted to several individuals and organizations for gifts of alloys used as X-ray alloy target surfaces. Dr. M. Cohen of the Department of Mining and Metallurgy of this Institute donated a zinc-copper alloy; a copper-nickel alloy was provided by Dr. Walter S. Baird of the Watertown Arsenal; and a cobalt-iron and an iron-manganese alloy were kindly furnished by Dr. Laurence C. Hicks of the Allegheny Steel Company.

Finally, the writer is indebted to several students for aid in computations and drafting involved in the development of the method described in this paper.

Mineralogical Laboratory, Massachusetts Institute of Technology,  
Cambridge, Massachusetts, USA.

Received, 20 March 1937.

---

# Röntgenographische Teilchengrößenbestimmung an Blechen.

Von Albert Kochendörfer in Stuttgart.

(Aus dem Kaiser-Wilhelm-Institut für Metallforschung in Stuttgart.)

Die Laueschen Formeln zur Teilchengrößenbestimmung ergeben, daß die röntgenographische Linienbreite gemeinsam durch die Teilchengröße und die geometrischen Faktoren (Divergenz, Präparatform) bestimmt wird. Sie wurden bisher auf zylindrische Präparate angewandt<sup>1)</sup>. Da für bestimmte Untersuchungen die Präparate nur in Blechform verwandt werden können, sollen im folgenden die Formeln für die Bestimmung der Größe der kohärenten Bereiche in Blechen abgeleitet und einige Anwendungsbeispiele mitgeteilt werden.

## I. Durchführung der Rechnung.

Nach Laue<sup>2)</sup> ist die Intensitätsverteilung in einem Debye-Scherrer-Ring mit dem Braggischen Winkel  $\vartheta_h = \chi_h/2$  ( $\chi$ ,  $\chi_h$  Abbeugungswinkel) gegeben durch:

$$I(\chi) = \frac{\text{const}}{(\sin \chi/2 - \sin \chi_h/2)^2 + (\eta/\omega)^2}, \quad \omega = 1/1,8 \quad (1)$$

$$\eta(h_1, h_2, h_3) = \frac{\lambda}{4\pi} \left| \sqrt{\sum \left( \frac{b_i \mathfrak{N}}{m_i} \right)^2} \right|; \quad \mathfrak{N} = \frac{\sum h_i b_i}{|\sum h_i b_i|}. \quad (1a)$$

$\mathfrak{N}$  ist der Normal-Einheitsvektor zur spiegelnden Netzebene ( $h_1 h_2 h_3$ ),  $b_i$  die Grundvektoren des reziproken Gitters. Die Grundvektoren  $a_i$  des Atomgitters müssen so festgelegt werden, daß durch sie die Form der kohärenten Gitterbereiche beschrieben werden kann, welche in den Richtungen  $a_i$  die Ausdehnungen  $m_i a_i$  besitzen.  $\lambda$  ist die Wellenlänge des Röntgenlichts.

Der Einfachheit halber nehmen wir ein dünnes Blech aus beliebig absorbierendem Material der Dicke  $\Delta d$  an<sup>3)</sup>, von dem ein horizontaler Streifen  $2r \times \Delta h$  unter dem horizontal gemessenen Einfallswinkel  $\kappa$  angestrahlt wird (Fig. 1). Die Primärstrahlblende sei klein, so daß sie als punktförmig angesehen werden kann, und liege auf dem Umfang der zylindrischen Kammer vom Halbmesser  $R$ . Die Divergenz des Primär-

1) Brill, R., z. T. mit Pelzer, H., Z. Kristallogr. 72 (1929) 398; 74 (1930) 147; 75 (1930) 217.

2) v. Laue, M., Z. Kristallogr. 64 (1926) 115.

3) Bei dicken Blechen gelten die Formeln nur für stark absorbierende Substanzen, bei welchen die Eindringtiefe klein ist gegenüber der Breite  $2r$ .

strahls in horizontaler Richtung muß also mindestens  $r/R$  betragen, während sie in vertikaler Richtung möglichst klein sein soll (strichförmiger Brennfleck der Röhre).

Zur Berechnung der Intensität, die nach einem Punkt  $L$  des Films abgelenkt wird, haben wir zunächst  $\sin \chi/2$  als Funktion des Abstandes  $x$  von der Blechmitte  $M$  zu berechnen (Fig. 2). Wir benützen dabei stets nur Näherungen erster Ordnung in  $x/R$  ( $r/R \ll 1$ ).

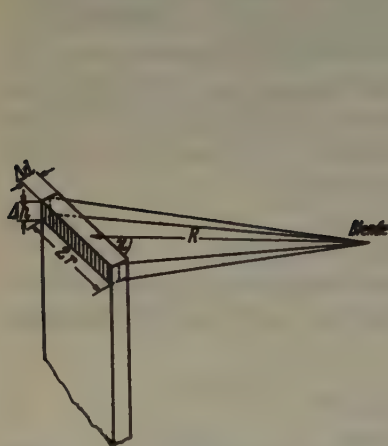


Fig. 1. Anordnung des Bleches im Strahlengang. Die angestrahlte Fläche ist schraffiert.

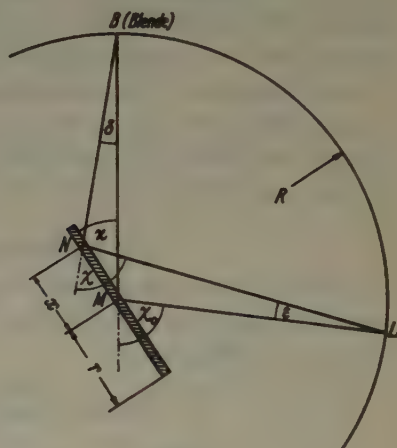


Fig. 2. Zur Berechnung des Abbeugungswinkels  $\chi$ .

Der Abbeugungswinkel  $\chi$  ist

$$\chi = \chi_0 + \delta - \varepsilon, \quad \chi_0 = \chi(x=0). \quad (2)$$

Aus den Dreiecken  $MBN$  bzw.  $MLN$  ersieht man:

$$\sin \delta = \frac{x \sin \kappa}{BN} \approx \frac{x}{R} \sin \kappa$$

$$\sin \varepsilon = \frac{x \cdot \sin(\chi_0 - \kappa)}{NL} \approx \frac{x}{R} \sin(\chi_0 - \kappa).$$

Damit ergibt sich:

$$\sin(\delta - \varepsilon) \approx \sin \delta - \sin \varepsilon = \frac{x}{R} (\sin \kappa - \sin(\chi_0 - \kappa)). \quad (3)$$

Aus (2) folgt:

$$\sin \frac{\chi}{2} = \sin \frac{\chi_0}{2} \cos \frac{(\delta - \varepsilon)}{2} + \cos \frac{\chi_0}{2} \sin \frac{(\delta - \varepsilon)}{2}.$$

$\delta$  und  $\varepsilon$  werden vorteilhaft aus  $\sin^2 \chi/2$  eliminiert. Es ist

$$\sin^2 \frac{\chi}{2} = \sin^2 \frac{\chi_0}{2} \cos^2 \frac{(\delta - \varepsilon)}{2} + \sin^2 \frac{(\delta - \varepsilon)}{2} + \frac{\sin \chi_0 \sin(\delta - \varepsilon)}{2}$$

$$\approx \sin^2 \frac{\chi_0}{2} + \frac{\sin \chi_0 \sin(\delta - \varepsilon)}{2}.$$

Durch Einsetzen von (3) und entwickeln nach  $x/R$  erhalten wir:

$$\sin \frac{\chi}{2} = \sin \frac{\chi_0}{2} + \frac{x}{4R} (\kappa \chi_0) \quad (4)$$

$$(\kappa \chi_0) = \frac{\sin \chi_0}{\sin \frac{\chi_0}{2}} (\sin \kappa - \sin(\chi_0 - \kappa)).$$

Mit diesem Wert wird nach (1) die von  $N$  nach  $L$  gestreute Intensität<sup>1)</sup>:

$$I(x, \chi_0) = \frac{\text{const } \Delta x}{\left( \sin \frac{\chi_0}{2} - \sin \frac{\chi_h}{2} + \frac{x}{4R} (\kappa \chi_0) \right)^2 + \left( \frac{\eta}{\omega} \right)^2}. \quad (5)$$

Die nach  $L$  gestreute Gesamtintensität ergibt sich hieraus durch Integration nach  $x$ :

$$I(\chi_0) = \frac{\text{const } 16 R^2}{a (\kappa \chi_0)^2} \left\{ \arctg \left( \frac{r + \beta}{a} \right) - \arctg \left( \frac{-r + \beta}{a} \right) \right\} \quad (6)$$

$$\alpha = \frac{4 R \eta}{\omega (\kappa \chi_0)}; \quad \beta = \frac{4 R}{(\kappa \chi_0)} \left( \sin \frac{\chi_0}{2} - \sin \frac{\chi_h}{2} \right).$$

Ihr Maximum liegt bei  $\beta = 0$  und hat den Wert

$$I(\chi_h) = \frac{\text{const } 16 R^2}{(\kappa \chi_0)^2 a} 2 \arctg (r/a). \quad (7)$$

Die Gesamtintensität des Interferenzrings erhalten wir durch Integration von (5) nach  $\sin \chi_0/2 - \sin \chi_h/2$  und  $x$ , wobei mit hinreichender Genauigkeit  $(\kappa \chi_0)$  durch  $(\kappa \chi_h)$  ersetzt werden kann:

$$I = \frac{\text{const } 4 R}{(\kappa \chi_h) a} \int_{-r}^{+r} dx \arctg \left( \frac{\beta + x}{a} \right) \Big|_{-\infty}^{+\infty}$$

$$= \frac{\text{const } 4 R}{(\kappa \chi_h) a} 2\pi r. \quad (8)$$

Die Halbwertsbreite  $b'$  des Interferenzrings im Maßstab von  $\sin \chi/2 - \sin \chi_h/2$  ergibt sich durch Division von (7) durch (8) zu

$$b' = \frac{\pi r (\kappa \chi_h)}{4 R \arctg r/a}. \quad (9)$$

1) Den Faktor  $\Delta d \cdot \Delta h$  (vgl. Fig. 1) nehmen wir mit in const hinein. In der Umgebung von  $\kappa = 0$  und  $\chi = \kappa$  (Eintritt oder Austritt in der Blechebene) gelten unsere Formeln für absorbierende Substanzen nicht mehr, da in diesem Falle die Konstante in (5) von  $x$  nicht mehr unabhängig ist.



Die lineare Halbwertsbreite ist

$$b = R \delta \left/ \left( \frac{d \sin \chi/2}{d\chi} \right)_{\chi=\chi_h} \right. = R \delta \frac{2}{\cos \chi_h/2} = \frac{\pi r(\chi_h)}{2 \operatorname{arctg} r/a}. \quad (10)$$

Bezeichnen wir den Abbeugungswinkel nach der Bragg'schen Formel

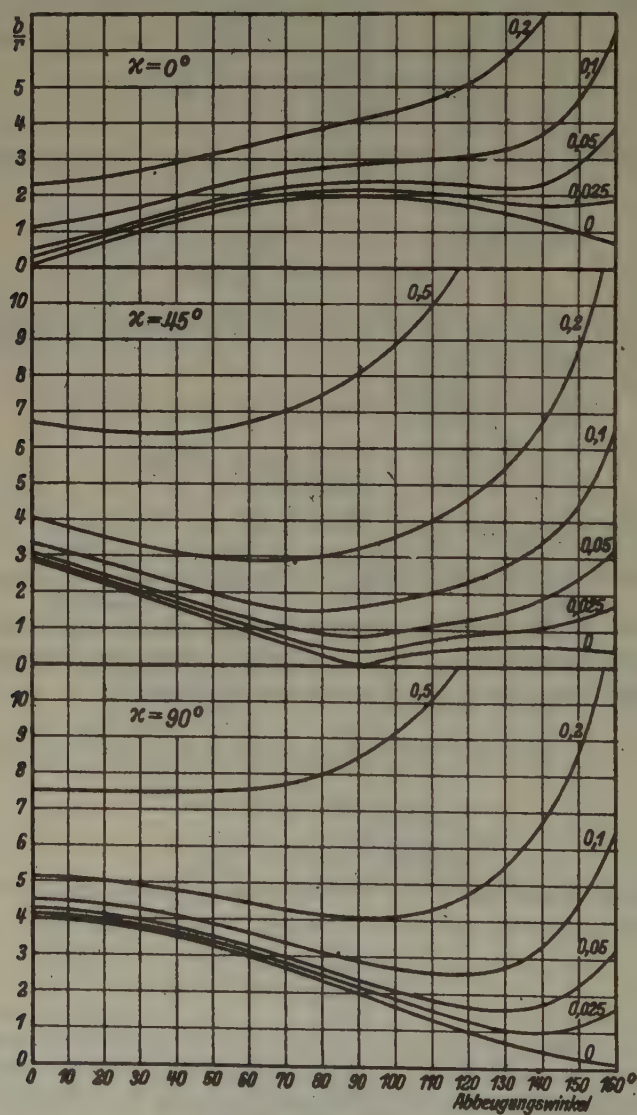


Fig. 3.

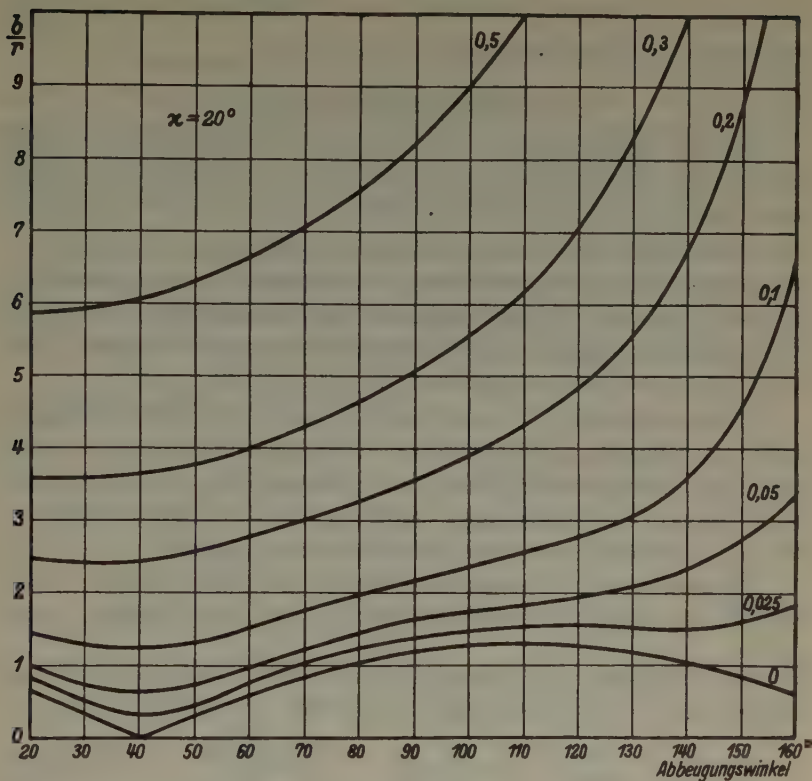


Fig. 4.

Fig. 3 und 4. Kurventafeln zur Bestimmung der Teilchengröße. Die angeschriebenen Zahlen sind die Werte von  $\eta R/r$ .

kurz mit  $\chi$ , so erhalten wir durch Einsetzen von  $(\kappa\chi)$  aus (4) in (10) das Ergebnis:

$$\frac{b}{r} = \frac{\pi (\sin \kappa - \sin(\chi - \kappa))}{\arctg \left\{ \frac{\omega}{4} \frac{1}{R \eta/r} \frac{\sin \chi}{\sin \chi/2} (\sin \kappa - \sin(\chi - \kappa)) \right\}}. \quad (11)$$

Fig. 3 zeigt den Verlauf von  $b/r$  für  $\kappa = 0^\circ$ ,  $45^\circ$  und  $90^\circ$  und Fig. 4 für  $\kappa = 20^\circ$  für verschiedene  $(\eta R/r)$ . Bei absorbierenden Substanzen ist der Meßbereich  $\chi \geq (\kappa + 10^\circ)$  (vgl. Fig. 2 und Fußnote 1 S. 471). Mit  $\kappa = 20^\circ$  läßt sich daher in den meisten Fällen das ganze Spektrum ausmessen, doch wird im allgemeinen für die letzten Linien eine länger belichtete Aufnahme notwendig sein. Aus den für bestimmte

Linienbreiten entnommenen Werten von  $\eta$  kann nach (1a) die Größe der kohärenten Gitterbereiche berechnet werden.

## II. Experimentelle Prüfung.

Die bei der Auswertung der Aufnahmen zu beachtenden Punkte und die zur Elimination des Einflusses der  $\alpha_2$ -Linie vorzunehmenden Korrekturen der gemessenen Linienbreiten sind bei Brill<sup>1)</sup> angegeben.

Zur Prüfung des Verfahrens diente pulverförmiges Eisen mit der nach dem Brillschen Verfahren<sup>2)</sup> bestimmten Teilchengröße von  $5,8 \cdot 10^{-7}$  cm<sup>3</sup>, das in dünner Schicht auf ein Glasplättchen von 0,8 mm Breite aufgetragen wurde. Die Teilchengröße ergab sich in guter Übereinstimmung mit dem angegebenen Wert zu  $5,9 \cdot 10^{-7}$  cm<sup>4</sup>).

Es zeigte sich hier, wie auch bei den untersuchten Blechen, daß bei streifendem Einfall ( $\kappa \sim 0$ ) und bei streifendem Austritt ( $\chi \sim \kappa$ ) die Linien zu scharf wurden, meist noch schärfer, als die Rechnung für  $\eta = 0$  ergibt. Diese Erscheinung beruht darauf, daß in diesen Fällen die von uns gemachten Annahmen nicht mehr zulässig sind<sup>5)</sup>.

Es wurden noch 0,15 mm dicke Bleche von Cu, Cu + 15% Ni und Cu + 8% Ag, die in der Zerreißmaschine bis zum Bruch gezogen waren,

Tabelle I. Relative Linienbreite  $b/r$  und Teilchengröße  $\Lambda$  von Blechen an der Bruchkante.  $r = 0,4$  mm. Kupferstrahlung.

Linie		Cu		Cu + 15% Ni		Cu + 8% Ag	
		$\lambda$ in		$\lambda$ in		$\lambda$ in	
		$b/r$	$10^{-6}$ cm	$b/r$	$10^{-6}$ cm	$b/r$	$10^{-6}$ cm
$\kappa = 45^\circ$ $R = 59,6$ mm	(022)	1,42	2,05	1,32	2,25	1,49	1,87
	(113)	1,24	2,3	1,41	2,01	2,02	1,72
	(222)	1,24	2,43	1,44	2,11	1,49	2,01
$\kappa = 90^\circ$ $R = 76,2$ mm	(313)	2,9	2,46	3,27	2,26	3,9	1,73
	(024)	3,96	2,22	6,03	1,5	6,35	1,28

1) Brill, R., Z. Kristallogr. 68 (1928) 17.

2) Siehe Fußnote 1 Seite 469.

3) Herrn Dr. R. Brill, Forschungslaboratorium Oppau der I. G.-Farbenindustrie, Ludwigshafen, danke ich bestens für die freundliche Überlassung des Präparats und Angabe der Teilchengröße.

4) Eine weitere Probe Eisen der (mittleren) Teilchengröße von  $1,4 \cdot 10^{-6}$  cm (nach Angabe von Herrn Dr. Brill) enthielt noch so große Teilchen, daß die Debye-Ringe schwarze Punkte aufwiesen, die eine genaue Auswertung der Aufnahmen unmöglich machten. Der erhaltene Wert von  $3,4 \cdot 10^{-6}$  cm  $\pm 9\%$  weicht deshalb auch beträchtlich von dem angegebenen Wert ab.

5) Siehe Fußnote 1 Seite 471.

an der Bruchkante untersucht. Die Ergebnisse zeigt vorstehende Tabelle I.

Die Übereinstimmung der Ergebnisse für  $\kappa = 45^\circ$  und  $\kappa = 90^\circ$  ist recht gut. Die Unterschiede der Linien (334) und (024), sowie in geringerem Maße von (443) und (222) sind auf den Filmen deutlich zu erkennen; sie gaben zu einer Untersuchung der Teilchenform Anlaß, über die in der Zeitschrift für Metallkunde berichtet werden wird.

Zusatz bei der Korrektur: Die Messungen mit  $\kappa = 20^\circ$  wurden erst später ausgeführt, so daß sie in Tabelle I nicht mehr berücksichtigt werden konnten. In einzelnen Fällen betragen die Abweichungen von den in Tabelle I angegebenen Werten 10%, im allgemeinen  $\pm 5\%$ .

Eingegangen am 23. Juli 1937.

---



## Umweganregungen und Auslöschungsgesetze.

Von E. Brandenberger in Zürich.

In seiner für die Physik der Röntgeninterferenzen bedeutungsvollen Arbeit über die Umweganregung<sup>1)</sup> lenkt M. Renninger das Interesse auf einige bisher übersehene Punkte, welche für die Bestimmung von Kristallstrukturen mittels der Röntgeninterferenzen von prinzipieller Bedeutung sind. Hierher gehört im besondern sein Hinweis, daß beim Diamanten raumgruppenmäßig verbotene Interferenzen wie etwa die Linie (200) durch Umweganregung vorgetäuscht sein können. Es kann nämlich auf dem Umwege über zwei erlaubte Reflexe eine Abbeugung des Primärstrahls in die Richtung eines verbotenen Reflexes erfolgen und damit die für den letzteren bestehende Auslöschung hinfällig werden. Weil sich die Bestimmung der Translationsgruppe und des Raumsystems, ja teilweise sogar die Bestimmung der Basiskoordinaten auf die Existenz bestimmter Auslöschungen stützt, verdient die von Renninger erkannte Gesetzmäßigkeit vom Standpunkt der strukturanalytischen Methodik besondere Beachtung. Im folgenden soll von diesem Gesichtspunkt aus die Umweganregung betrachtet werden, um die aus derselben folgenden strukturanalytischen Einschränkungen aufzufinden.

Soll allgemein eine Umweganregung eintreten, so sind hierzu, wie Renninger bereits zeigte, eine Reihe von Bedingungen zu erfüllen, welche teils gittergeometrischer, teils metrischer, teils physikalischer Natur sind. Diese für das Bestehen von Umweganregungen maßgebenden Voraussetzungen sollen nachstehend für die Raumgruppenkriterien und die ihnen verwandten Auslöschungsgesetze näher geprüft werden. Die hier gegebene Diskussion beschränkt sich demnach auf die Vortäuschung von Interferenzen an Orten raumgruppenmäßig unterdrückter Reflexe. Sie beschäftigt sich mit der Frage: Welche durch Auslöschungsgesetze verbotenen Interferenzen können durch Umweganregung vorgetäuscht werden und wann kann eine solche Fälschung der Auslöschungsgesetze durch Umweganregungen eintreten?

### I. Gittergeometrische Bedingungen.

Unter den »gittergeometrischen Bedingungen« werden jene für das Auftreten einer Umweganregung entscheidenden Umstände verstanden, welche von den besonderen metrischen Eigenschaften des Gitters und den

1) Renninger, M., Z. Physik 106 (1937) 141.

physikalischen Bedingungen des Interferenzversuches unabhängig sind. Die Erfüllung der gittergeometrischen Bedingungen ist für das Bestehen einer Umweganregung notwendige, aber nicht hinreichende Voraussetzung. In all den Fällen, wo gittergeometrisch sich die Möglichkeit einer Umweganregung bietet, kann eine solche auftreten; es wird aber eine solche nur dann bestehen, wenn den unter II. und III. angeführten zusätzlichen metrischen und physikalischen Bedingungen genügt wird.

1. Damit eine verbotene Interferenz ( $h_1 k_1 l_1$ ) »entsteht«, ist es notwendig, daß unter den erlaubten Interferenzen Indizestripel ( $h_2 k_2 l_2$ ) und ( $h_3 k_3 l_3$ ) vorkommen, wobei

$$h_1 = h_2 + h_3, \quad k_1 = k_2 + k_3, \quad l_1 = l_2 + l_3 \quad (1)$$

sein müssen. Ist die Bedingung (1) erfüllt, so kann der Fall eintreten, daß sowohl die Interferenz ( $h_2 k_2 l_2$ ) und die Interferenz von der Intensität 0 ( $h_1 k_1 l_1$ ) sich zum Primärstrahl gleichzeitig in reflexionsfähiger Lage befinden, durch Reflexion an ( $h_3 k_3 l_3$ ) die Interferenz ( $h_2 k_2 l_2$ ) in die Richtung der virtuellen Interferenz ( $h_1 k_1 l_1$ ) gelangt und damit die Existenz einer reellen Interferenz ( $h_1 k_1 l_1$ ) vorgetäuscht wird. Ob auf eine solche Weise verbotene Reflexe auftreten können, wird somit zunächst durch rein arithmetische Beziehungen unter den Indizestripeln verbotener und erlaubter Interferenzen bestimmt. Können Indizestripel verbotener Interferenzen durch additive Kombination von Indizestripeln erlaubter Interferenzen gebildet werden, so besteht an sich die Möglichkeit einer Vortäuschung der raumgruppenmäßig unterdrückten Interferenzen und damit einer Verletzung der Auslöschungsgesetze durch Umweganregungen.

2. Integrale Auslöschungen<sup>1)</sup>. Verbotene Interferenzen aus erlaubten zu gewinnen, wird um so eher gelingen, je geringer die Zahl der ausgelöschten Interferenzen ist. Umgekehrt wird im Falle der integralen Auslöschungen, also bei maximaler Anzahl von verbotenen Interferenzen, eine solche Vortäuschung an sich verbotener Reflexe unter Umständen überhaupt nicht möglich sein. Die Untersuchung der für die Bestimmung der Translationsgruppe wesentlichen Auslöschungsgesetze ergibt im einzelnen folgendes:

Gitter C (und analog Gitter B und A): Immer wird gelten  $h_2 + k_2 = 2n^2$  und  $h_3 + k_3 = 2n$ , somit

$$\frac{1}{2}(h_2 + k_2) + \frac{1}{2}(h_3 + k_3) = n,$$

1) Alle Bezeichnungen im folgenden nach Brandenberger, E., Z. Kristallogr. 76 (1934) 1.

2)  $n$  bezeichnet im Folgenden durchwegs eine ganze Zahl.

also auch

$$\frac{1}{2}(h_2 + h_3) + \frac{1}{2}(k_2 + k_3) = \frac{1}{2}(h_1 + k_1) = n.$$

Alle durch Kombination erlaubter Indizestripel ableitbaren Indizes-tripel werden ihrerseits wiederum der Bedingung: »(hkl) nur mit  $h + k = 2n$  vorhanden« genügen.

Gitter I<sup>1)</sup>: Hier werden immer die Bedingungen bestehen:  $h_2 + k_2 + l_2 = 2n$  und  $h_3 + k_3 + l_3 = 2n$ , also

$$\frac{1}{2}(h_2 + k_2 + l_2) + \frac{1}{2}(h_3 + k_3 + l_3) = n,$$

so daß auch

$$\frac{1}{2}(h_2 + h_3) + \frac{1}{2}(k_2 + k_3) + \frac{1}{2}(l_2 + l_3) = \frac{1}{2}(h_1 + k_1 + l_1) = n.$$

Auch im Falle des Gitters I lassen sich somit aus erlaubten Interferenzen nur erlaubte Interferenzen kombinieren.

Gitter R: Für erlaubte Interferenzen ist beim Gitter R:  $h_2 - k_2 + l_2 = 3n$  und  $h_3 - k_3 + l_3 = 3n$ , so daß

$$\frac{1}{3}(h_2 - k_2 + l_2) + \frac{1}{3}(h_3 - k_3 + l_3) = n,$$

also auch

$$\frac{1}{3}(h_2 + h_3) - \frac{1}{3}(k_2 + k_3) + \frac{1}{3}(l_2 + l_3) = \frac{1}{3}(h_1 - k_1 + l_1) = n$$

ist.

Auch beim Gitter R liefern Kombinationen erlaubter Interferenzen keine durch die Rhomboederbedingung verbotene Interferenzen.

Gitter F<sup>1)</sup>: Erlaubte Interferenzen genügen der Bedingung:

$$h_2 + k_2 = 2n, \quad k_2 + l_2 = 2n \quad \text{und} \quad h_3 + k_3 = 2n, \quad k_3 + l_3 = 2n.$$

Somit:

$$\frac{1}{2}(h_2 + k_2) + \frac{1}{2}(h_3 + k_3) = n \quad \text{und} \quad \frac{1}{2}(k_2 + l_2) + \frac{1}{2}(k_3 + l_3) = n,$$

also auch

$$\frac{1}{2}(h_2 + h_3) + \frac{1}{2}(k_2 + k_3) = \frac{1}{2}(h_1 + k_1) = n$$

und

$$\frac{1}{2}(k_2 + k_3) + \frac{1}{2}(l_2 + l_3) = \frac{1}{2}(k_1 + l_1) = n.$$

Verbotene Reflexe lassen sich somit nicht durch Kombination erlaubter Interferenzen ableiten.

Die mehrfach primitiven Bravaisgitter A, B, C, I, R und F sind somit dadurch ausgezeichnet, daß durch Umweganregungen keine der bei ihnen ausgelöschten Interferenzen vorgetäuscht werden können. Das gilt ebenfalls für alle ihnen topologisch gleichen Punktanordnungen. Die Bestimmung der Translationsgruppe auf Grund der integralen Auslöschung

1) Die Gitter I und F hat bereits Renninger behandelt (l. c. 454).

gen erfährt somit durch die Existenz der Umweganregungen keinerlei Beschränkung.

3. Die weiteren integralen Auslöschungsgesetze, welche bei homogenen Gitterkomplexen bestehen, verhalten sich bezüglich der Umweganregungen wie folgt:

a) Alle Auslöschungsgesetze, welche Bedingungen für die Indizes oder lineare Kombination solcher bezüglich dem Modul 2 aussprechen, bestehen trotz der Möglichkeit von Umweganregungen uneingeschränkt fort, indem durchwegs durch Kombination erlaubter Interferenzen keine verbotenen sich ergeben. Hierher gehören die Auslöschungsgesetze:

- » $(hkl)$  nur mit  $h = 2n$  vorhanden«, und die dazu analogen,
- » $(hkl)$  nur mit  $h = 2n$  und  $k = 2n$  vorhanden«, und die dazu analogen,
- » $(hkl)$  nur mit  $h + k + l = 2n$  und  $h = 2n$  vorhanden«, und die dazu analogen,
- » $(hkl)$  nur mit  $h = 2n$ ,  $k = 2n$  und  $l = 2n$  vorhanden«.

b) Die Auslöschungsgesetze, welche auf den Modul 3 lauten, zeigen dasselbe Verhalten wie die unter a) angeführten. Die z. B. hierher gehörenden Auslöschungsgesetze:

- » $(hkl)$  nur mit  $l = 3n$  vorhanden« und » $(hkl)$  nur mit  $h - k = 3n$  vorhanden«,

bestehen auch im Falle von Umweganregungen ohne Beeinträchtigung fort.

c) Demgegenüber zeigen jedoch die nach dem Modul 4 gehenden Auslöschungsgesetze dann ein anderes Verhalten, wenn nicht die sämtlichen einer Kongruenz bezüglich 4 widersprechenden Interferenzen, sondern nur ein Teil derselben verboten wird. Während das Auslöschungsgesetz » $(hkl)$  nur mit  $l = 4n$  vorhanden« trotz Umweganregungen gilt, indem zwei Interferenzen  $(h_2 k_2 4n)$  und  $(h_3 k_3 4n')$  sich nur zu einer Interferenz  $(h_1 k_1 4n'')$  kombinieren lassen, ist dies beim Auslöschungsgesetz » $(hkl)$  nur mit  $h + k + l = 2n + 1$  oder  $4n$  vorhanden« nicht der Fall. Hier führen vielmehr Indizestripel, welche  $h + k + l = 2n + 1$  genügen, durch Kombination zu einem Indizestripel von der verbotenen Form mit  $h + k + l = 4n + 2$ , indem

$$\frac{1}{4}(h_2 + k_2 + l_2 - 1) + \frac{1}{4}(h_3 + k_3 + l_3 - 1) = n, \text{ also} \\ \frac{1}{4}((h_2 + h_3) + (k_2 + k_3) + (l_2 + l_3) - 2) = \frac{1}{4}(h_1 + k_1 + l_1 - 2) \text{ wird.}$$

Indizestripel, für welche  $h + k + l = 4n$  ist, liefern hingegen nur kombinierte Tripel, welche ihrerseits wiederum  $h + k + l = 4n$  ergeben, also zu den erlaubten Interferenzen gehören.



4. Allgemein ist somit die Bedeutung der Umweganregung für die Beeinträchtigung integraler Auslöschungsgesetze folgendermaßen zu beurteilen: Alle jene integralen Auslöschungsgesetze, welche sich in die Form bringen lassen: eine lineare Kombination der Indizes  $h, k, l$  muß, damit  $(hkl)$  vorhanden, der Kongruenz  $0 \pmod{n}$  genügen, bestehen trotz Umweganregungen mit uneingeschränkter Gültigkeit. Hingegen können die Auslöschungsgesetze, welche die Form besitzen: eine lineare Kombination der Indizes  $h, k, l$  muß, damit  $(hkl)$  vorhanden, der Kongruenz  $m \pmod{n}$  oder  $0 \pmod{n}$  genügen, durch Umweganregung verletzt werden. Aus diesem Satz folgt ohne weiteres, daß die sämtlichen Auslöschungsgesetze nach dem Modul 2 von Umweganregungen unberührt bleiben.

5. Zonale Auslöschungen. Zonale Auslöschungen sind das zweidimensionale Gegenstück zu den dreidimensional geltenden integralen Auslöschungen. Die Ableitung verbotener Interferenzen durch Kombination erlaubter Interferenzen erledigt sich damit für die Interferenzen einer leitenden Zone in voller Analogie zu dem für die integralen Auslöschungen Festgestellten. Indessen bleibt daneben die Möglichkeit offen, die in einer leitenden Zone verbotenen Interferenzen durch Kombination von Interferenzen zu erzeugen, welche außerhalb der leitenden Zone liegen. Diese Möglichkeit besteht in der Tat und unterwirft die sämtlichen zonalen Auslöschungsgesetze der Beschränkung, wie sie die Umweganregungen bedingen können. Gilt etwa in der Zone  $(hk0)$  das Gesetz: » $(hk0)$  nur mit  $h + k = 2n$  vorhanden«, so wird jede Kombination zweier Indizestripel  $(h_2 k_2 l_2)$  und  $(h_3 k_3 l_3)$  auf eine in der Zone  $(hk0)$  liegende Interferenz  $(h_1 k_1 0)$  führen, wenn  $l_3 = -l_2$ . Da nun aber das zonale Gesetz den Indizestripeln  $(h_2 k_2 l_2)$  und  $(h_3 k_3 l_3)$  keinerlei Beschränkungen auferlegt, können unter den durch Umweganregung erzeugten Interferenzen alle möglichen Indizestripel  $(hk0)$ , also auch jene mit  $h + k = 2n + 1$ , welche das zonale Auslöschungsgesetz verbietet, auftreten. Zonale Raumgruppenkriterien können somit durch Umweganregungen in ihrer Gültigkeit aufgehoben werden und zwar geschieht dies stets durch Umweganregung über außerhalb der leitenden Zone liegende Netzebenen. Enthält ein zonales Gesetz einen integralen Anteil, so bleibt dieser nach wie vor von den Umweganregungen unberührt im Gegensatz zu den nur zonal bestehenden Auslöschungen.

6. Seriale Auslöschungen. Die Erzeugung verbotener Interferenzen auf dem Umweg über erlaubte fällt für die Reflexe einer Ebenenserie unter sich aus geometrischen Gründen dahin. Indessen besteht auch hier wie bei den zonalen Auslöschungsgesetzen die Möglichkeit, in einer

leitenden Ebenenserie räumgruppenmäßig unterdrückte Interferenzen durch Kombination zweier Indizestripel ( $h_2k_2l_2$ ) und ( $h_3k_3l_3$ ) abzuleiten, welche nicht der leitenden Ebenenserie angehören und demzufolge dem serialen Gesetz nicht unterstehen. Beispiel: »(00 $l$ ) nur mit  $l = 4n$  vorhanden«. Jede Kombination ( $h_2k_2l_2$ ) und ( $h_3k_3l_3$ ) führt auf eine Interferenz (00 $l$ ), wenn  $h_3 = -h_2$  und  $k_3 = -k_2$  ist. Dabei kann  $l_1 = l_2 + l_3$  alle möglichen Werte annehmen, da das seriale Gesetz für (00 $l$ ) die Indizes  $l_2$  und  $l_3$  in keiner Weise beschränkt. Umweganregungen können somit die verbotenen Interferenzen (001), (002), (003) usw. vortäuschen. Seriale Raumgruppenkriterien können demzufolge durch Umweganregungen verletzt werden und zwar stets durch eine Umweganregung über außerhalb der leitenden Serie liegende Interferenzen.

Zusammengefaßt folgt aus 5. und 6.: Zonale und seriale Raumgruppenkriterien können durch Umweganregungen in ihrer Gültigkeit aufgehoben werden. Die Bestimmung des Raumsystems hat somit, soweit sie sich der zonal und serial geltenden Raumgruppenkriterien bedient, die Möglichkeit von durch Umweganregung vorgetäuschten Interferenzen in Betracht zu ziehen.

## II. Metrische Bedingungen.

1. Bereits ist betont worden, daß neben der Bedingung (1) weitere Voraussetzungen zu erfüllen sind, damit es zur Erzeugung eines verbotenen Reflexes durch eine Umweganregung kommt. Mit »metrischen Bedingungen« sollen diejenigen Faktoren bezeichnet werden, welche darüber entscheiden, ob es eine passende Kristallage und eine geeignete Wellenlänge gibt, für welche die gittergeometrisch als möglich erkannte Umweganregung der Interferenz ( $h_1k_1l_1$ ) durch Kombination von ( $h_2k_2l_2$ ) mit ( $h_3k_3l_3$ ) sich verwirklichen läßt. Ob sich nämlich ( $h_1k_1l_1$ ) und ( $h_2k_2l_2$ ) zueinander in die für die Umweganregung erforderliche Lagebeziehung bringen lassen, hängt neben der an sich variablen Wellenlänge  $\lambda$  der benutzten Röntgenstrahlung nur noch ab von der Metrik des Kristalls, also den Gitterkonstanten und den Winkeln  $\alpha, \beta, \gamma$  zwischen den Translationsvektoren. Die Übersicht über die metrischen Bedingungen vermittelt, wie bereits Renninger gezeigt hat, in besonders anschaulicher Weise die von W. Kossel eingeführte Darstellung des vollständigen Reflexsystems auf einer Kugeloberfläche<sup>1</sup>). Dabei denkt man sich den Kristall im Mittelpunkt einer Kugel von geeignet normiertem Radius, um jedes Lot einer Netzebene ( $hkl$ ) den Reflexionskegel vom halben Öffnungs-

1) Kossel, W., Ann. Physik 23 (1935) 677 u. 25 (1936) 512. — Renninger, M., l. c. 145.

winkel  $90^\circ - \vartheta_{h_1 k_1 l_1}$  geschlagen und mit der Kugeloberfläche im sog. Reflexkreis zum Schnitt gebracht. Eine Umweganregung besteht nach Renninger dann, wenn der Primärstrahl in Richtung der Schnittlinien solcher Reflexionskegel einfällt, somit zunächst zwei Netzebenen in reflexionsfähiger Stellung sich befinden, woraus dann immer die Existenz einer dritten Netzebene in einer solchen Lage folgt, daß an ihr der Interferenzstrahl der zweiten Netzebene in die Richtung des Interferenzstrahls der ersten Netzebene geworfen wird. Aus dieser Konstruktion ergibt sich ein einfacher Weg zur Entscheidung, ob eine gittergeometrisch mögliche Umweganregung sich bei einer bestimmten Wellenlänge realisieren läßt. Sei

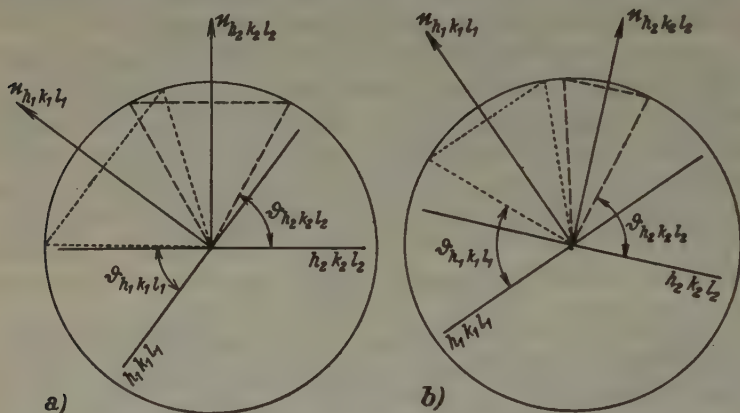


Fig. 1. Die metrische Bedingung für eine Umweganregung.  
a) Gleichung (2) ist erfüllt, b) der Gleichung (2) wird nicht genügt.

$(h_1 k_1 l_1)$  die an sich verbotene Interferenz, welche durch Umweganregung über  $(h_3 k_3 l_3)$  aus  $(h_2 k_2 l_2)$  entstehen kann, so wird eine solche Umweganregung für eine bestimmte Kristallage tatsächlich eintreten, wenn

$$\angle (h_1^* k_1^* l_1^*) / (h_2^* k_2^* l_2^*) \leq (90^\circ - \vartheta_{h_1 k_1 l_1}) + (90^\circ - \vartheta_{h_2 k_2 l_2}), \quad (2)$$

wobei  $(h_1^* k_1^* l_1^*)$ ,  $(h_2^* k_2^* l_2^*)$  die teilerfremd gemachten Indizestripel der Interferenzen  $(h_1 k_1 l_1)$  und  $(h_2 k_2 l_2)$  und  $\vartheta_{h_1 k_1 l_1}$ ,  $\vartheta_{h_2 k_2 l_2}$  die den letzteren zugehörigen Beugungswinkel bedeuten. (2) ist die Bedingung, welche erfüllt sein muß, damit die Reflexionskegel  $(h_1 k_1 l_1)$  und  $(h_2 k_2 l_2)$  (s. Fig. 1) sich schneiden. Aus (2) läßt sich für ein gegebenes Kristallgitter für jedes Paar von Interferenzen  $(h_1 k_1 l_1)$  und  $(h_2 k_2 l_2)$  die kritische Wellenlänge  $\lambda_0$  berechnen, für welche erstmals eine Umweganregung zwischen  $(h_1 k_1 l_1)$  und  $(h_2 k_2 l_2)$  über  $(h_3 k_3 l_3)$  möglich ist, indem sich für  $\lambda = \lambda_0$  die Reflexionskegel  $(h_1 k_1 l_1)$  und  $(h_2 k_2 l_2)$  berühren. Für alle Wellenlängen kleiner als  $\lambda_0$  tritt ein Schnitt der Reflexionskreise in zwei Punkten ein.



2. Um nun umgekehrt bei gegebener Wellenlänge zu entscheiden, welche an sich verbotenen Interferenzen durch Umweganregung vorge-  
täuscht sein können, ist wie folgt zu verfahren: Man stellt die Gesamtheit von Netzebenen ( $hkl$ ) zusammen, welche bei der verwendeten Wellenlänge zur Interferenz gelangen können, ohne auf das Bestehen irgendwelcher zonaler oder serialer Auslöschungen Rücksicht zu nehmen. Auf Grund rein arithmetischer Beziehungen findet man gemäß (1) diejenigen Kombinationen von Indizestripeln, die auf Interferenzen führen, welche raumgruppenmäßig verboten sein können. Für alle diese sind die Winkel zwischen den zugehörigen Netzebenen und die den betreffenden Interferenzen zukommenden Beugungswinkel zu berechnen. Aus (2) folgt dann ohne weiteres, ob ein Reflex durch Umweganregung vorgetäuscht oder aber einzig durch direkte Interferenz entstanden sein kann. Es ist klar (das zeigt bereits die Renningersche Untersuchung an Diamant unter Verwendung von  $Mo-K$ -Strahlung), daß die Mannigfaltigkeit von Kombinationen mit fallender Wellenlänge rasch zunimmt und schließlich praktisch kaum mehr zu überblicken ist. Um zu entscheiden, ob eine Interferenz als reell anzusehen oder einer Umweganregung zuzuschreiben ist, hat eine Verschiebung der benutzten Wellenlänge über  $\lambda_0$  hinaus zu erfolgen, um damit zu erreichen, daß die metrische Bedingung (2) nicht mehr erfüllt wird und demzufolge eine Umweganregung ausgeschlossen ist. Bei der relativ geringen Zahl praktisch verwertbarer Eigenstrahlungen wird allerdings der Fall eintreten können, daß keine Wellenlänge existiert, für welche (2) nicht mehr besteht, gleichzeitig jedoch  $\vartheta_{hkl}$  noch  $< 90^\circ$  ist.

### III. Physikalische Bedingungen.

Auch wenn für eine Umweganregung die gittergeometrische Bedingung (1) und die metrische Bedingung (2) erfüllt sind, braucht eine solche noch nicht mit praktisch faßbarer Intensität aufzutreten. Vielmehr kommen neben diese beiden Bedingungen weitere Voraussetzungen über Kristallgröße und Kristallgüte, indem diese letzteren die Intensität einer Umweganregung entscheidend beeinflussen. Auf Grund dieser von Renninger<sup>1)</sup> abgeleiteten Beziehungen kann gefolgert werden, daß bei feinkörnigen Pulvern Umweganregungen sich ausschließen lassen. Gelingt es somit nicht auf dem unter II. beschriebenen Weg zu eruieren, ob eine Interferenz reell oder durch Umweganregung vorge-  
täuscht ist, so bleibt als weitere Möglichkeit, vom Einkristall oder grobkristallinen Pulver zu einem Pulver mit hinreichend kleiner Korngröße überzugehen. Im Falle niedrig symmetrischer Kristallarten wird jedoch

1) Renninger, M., l. c. speziell p. 173.



der Übergang vom Einkristall zum Pulver oftmals wegen der Koinzidenz von Interferenzen nicht den gewünschten Entscheid zu liefern vermögen.

### **Zusammenfassung.**

Umweganregungen können keine Verfälschung der für die Bestimmung der Translationsgruppe maßgebenden Auslöschungsgesetze bedingen. Hingegen können die zonalen und serialen Raumgruppenkriterien durch die Möglichkeit von Umweganregungen verletzt werden. Eine systematische Betrachtung der möglichen Umweganregungen hat auszugehen von der gittergeometrisch sich bietenden Mannigfaltigkeit von Umweganregungen, kann hernach diese einschränken auf Grund der metrischen Bedingung und der physikalischen Voraussetzungen, an welche die Verwirklichung einer gittergeometrisch möglichen Umweganregung geknüpft ist.

Laboratorium für Röntgenographie, Mineralogisches Institut E. T. H.  
und Eidg. Materialprüfungsanstalt Zürich.

Eingegangen den 24. Juli 1937.

---

# Die kristallin-flüssigen und festen Formen des Anisal-p-amino-zimtsäure-äthylesters $C_{19}H_{19}O_3N$ .

Von D. Vorländer, Richard Wilke, Herbert Hempel,  
Ulrich Haberland und Josef Fischer.

(Aus dem Chemischen Institut der Universität Halle.)

Die vorliegende Mitteilung bringt die ausführliche Beschreibung des von Vorländer und Richard Wilke im Jahre 1906 entdeckten Anisal-p-aminozimtsäure-äthylesters mit seinen drei kristallinflüssigen Phasen<sup>1)</sup>. Gegen unsere Angaben wendeten sich französische Forscher, vor allem G. Friedel, der die kristallinflüssigen (kr.fl.) Eigenschaften unseres Anisalesters auf Grund eines vor ungefähr  $2\frac{1}{2}$  Jahrzehnten von dem Hallenser Privatlaboratorium Dr. Simon Gärtner bezogenen Präparats untersuchte und bis zur Neuzeit behauptete: das ihm vorliegende Präparat wäre unrein, obgleich es die richtigen, von uns angegebenen Schmelzpunkte zeigte, und unsere Beobachtungen einer dritten kr.fl. Phase oder Form seien unrichtig; nur zwei kr.fl. Phasen sollen nach Friedels Theorie und Nomenklatur möglich sein<sup>2)</sup>.

Wir haben die Darstellung und Untersuchung des Anisalesters mit seinen drei kr.fl. Formen wiederholt durchgeführt, zuletzt unter peinlicher Beachtung der Einheitlichkeit der Ausgangs- und Zwischenprodukte, um wenigstens zunächst die Reinheit des Anisalesters zu erweisen. Sodann konnten wir mit Hilfe physikalischer Methoden, besonders durch Messungen der Zähigkeit, der Lichtabsorption und relativen Umwandlungswärme die Übergänge zwischen den verschiedenen drei kr.fl. Phasen kennzeichnen. Schließlich übersandten wir an Prof. Dr. Karl Herrmann in Charlottenburg unsere Präparate, um die Röntgenbeugungsbilder einiger polymorpher Zimtesterkombinationen zu untersuchen<sup>3)</sup>. Das Gesamt-

1) Vorländer, Z. physik. Chem. 57 (1906) 364; Ber. dtsh. chem. Ges. 40 (1907) 4530; 41 (1908) 2045; Krist.flüssige Substanzen, Enke, Stuttgart, 1908; Chem. Kristallographie d. Flüssigkeiten (Chem. Krist.), Akad. Verlagsges. Leipzig, 1924, S. 80; Physik. Z. 31 (1930) 428; Trans. Faraday Soc. 29 (1933) 913. — Feldtkeller u. Walter, R., Z. Kristallogr. 60 (1924) 349. — Bernal, J. D., und Crawford, Trans. Faraday Soc. 29 (1933) 1041 u. 1064. — Hallesche Dissert. B. Specht 1908; F. Dickenschied 1908; R. Wilke 1909; U. Haberland 1924; K. Thinius 1928; A. H. Krummacher 1929; Josef Fischer 1932; K. Karg 1934.

2) Friedel, G., Ann. Chim. Physique 18 (1922) 274; C. R. Acad. Sci. Paris 180 (1925) 892. — Friedel, G., u. Grandjean, Bull. Soc. franç. Mineral. 33 (1910) 409; 42 (1919) 42. — Friedel, G. u. E., Z. Kristallogr. 79 (1931) 1.

3) Herrmann, K., Z. Kristallogr. (A.) 92 (1935) 49.

bild, das all diese langjährigen Arbeiten hervorgebracht, ist die Realität unserer drei kr.fl. Phasen. Die flüssige Trimorphie des Anisalesters beruht also nicht auf mikroskopischen Gespenstern, nicht auf Verunreinigung der Präparate, nicht auf Texturen und auch nicht auf Verwechslung von kr.fl. harzigen mit kr.festen Phasen.

Wir numerieren die kr.fl. Formen oder Phasen in der Reihenfolge ihrer Beobachtung grundsätzlich von der amorphen (am.) Schmelze ausgehend temperaturabwärts (↓), denn temperaturaufwärts (↑) werden manche Formen überhaupt nicht sichtbar. Ferner bezeichnen wir die hier allein in Frage kommenden optisch inaktiven Formen:

I. als *Pl*-Formen, d. s. dünnflüssige, schlierige Formen nach Art der geschmolzenen *p*-Azoxyphenoläther von Gattermann;

II. als *Bz*-Formen, nach Art unseres *p*-Azoxybenzoesäure-äthylesters, d. s. dicker flüssige Öle, zuweilen mit Pocken oder Stäbchen u. a.;

III. als *Rs*-Formen von resinoidem Typus; sehr zähe, harzig, plastisch bis bröckelig nach Art unserer Aryliden-*p*-aminozimtsäureester.

Wir verweisen bezüglich der technischen Möglichkeit der allgemeinen Unterscheidung dieser Formen auf unsere jüngste Veröffentlichung in den Berichten der Deutschen Chemischen Gesellschaft<sup>1)</sup>. Theorien kommen bei einer Unterscheidung und Namengebung für uns grundsätzlich nicht in Frage<sup>2)</sup>.

### Ausgangsmaterial

ist die *trans-p*-Nitrozimtsäure, welche entweder durch Nitrierung der gewöhnlichen Zimtsäure bzw. von deren Äthylester (Trennung von der ortho-Säure und Reinigung durch Umkristallisieren des in kaltem Alkohol schwerer löslichen *p*-Äthylesters), oder durch Perkinsynthese aus *p*-Nitrobenzaldehyd, vom *p*-Nitrobenzylchlorid ausgehend, zu gewinnen ist<sup>3)</sup>. Präparate von beiderlei Herkunft haben wir mit gleichem Ergebnis zu unseren Synthesen angewendet.

Verseifung des *p*-Nitrozimtsäure-äthylesters (90 g) mit einem auf 90—95° erhitztem Gemisch von 1000 cem 2 n-Natronlauge und 100 cem Dioxan bis zur Lösung des Esters (15—20 Min.). Ausfällung der *p*-Nitrozimtsäure mit verdünnter Salzsäure aus der stark mit Wasser verdünnten, heißen alkalischen Lösung des Natriumsalzes; gründliches Auswaschen der gefällten Säure mit Wasser; Trocknen auf Tontellern an der Luft (erhalten 70—75 g). Die feinpulverige Säure hat suprakr. feste Eigenschaften; sie wird durch para-Stellung der Substituenten, durch COOH und C = C stark assoziativ geformt; die aus kochendem Eisessig und wenig Wasser umkristallisierte und getrocknete Säure schmilzt unter beginnender Zersetzung oberhalb 285° und ist nicht kr.fl. Aus 22 g *p*-Nitrobenzaldehyd erhielten wir 19—20 g *p*-Nitrozimtsäure.

1) Ber. dtsh. chem. Ges. 70 (1937) 1202.

2) Z. Kristallogr. 79 (1934) 284; Physik. Z. 31 (1930) 428.

3) Beilstein, Handb. 4. Aufl. IX u. Erg.-Bd. S. 604 u. 606.

Überführung der Säure in p-Aminozimtsäure<sup>1)</sup> mittels Eisenvitriol und Ammoniak in wäßriger Lösung: Zu einem in großem Rundkolben auf 80—90° erhitzten Gemisch aus 184 g krist. reinem  $FeSO_4 \cdot 7 H_2O$  in 450 ccm warmem Wasser (70°) und 140 ccm konz. Ammoniak von 25 % gibt man unter Umschütteln allmählich eine warme Lösung von 18 g p-Nitrozimtsäure in 120 ccm verd. Ammoniak von 10%, steigert die Temperatur bis auf 95° und erhitzt 10—15 Min. unter Schütteln, bis eine Probe der abgehobenen klaren Lösung mit verd. überschüssiger Salzsäure keine Fällung von unveränderter p-Nitrosäure gibt; nötigenfalls ist wenig frische Eisenvitriol-Ammoniak-Mischung zuzusetzen und weiter zu erwärmen. Nach dem Absitzen des Eisenoxydhydrats wird die ammoniakalische Lösung der p-Aminosäure abgesaugt, der Eisenoxydniederschlag wiederholt mit warmem verd. Ammoniakwasser gewaschen, die Filtrate und Waschwasser getrennt mit Essigsäure angesäuert, wobei die p-Aminosäure in der Kälte ausfällt; nach dem Waschen mit kaltem Wasser, Aufstreichen auf Ton und Trocknen im Vakuum erhalten 12—14 g Aminosäure aus je 18 g Nitrosäure. Die in den essigsauren Filtraten gelöste Aminosäure wurde durch Diazotierung mit verd.  $HCl$  und  $NaNO_2$ , Kupplung mit Phenol in alkalischer Lösung als Phenol-p-azozimtsäure verwertet.

Durch Erhitzung der Aminosäure (je 10 g) mit abs. Alkohol (je 90 ccm) und konz. Schwefelsäure (je 10 ccm) während 4—5 Stunden auf 90 bis 95° erhält man den p-Aminozimtsäureäthylester, der sich beim Einlaufen der sauren Lösung in eine eisgekühlte Mischung von gesättigter überschüssiger Soda- und Natriumazetat-lösung zuerst ölig, dann krist. fest ausscheidet; erhalten nach dem Waschen mit Wasser und nach dem Trocknen im Vakuum je etwa 9—10 g rohen Ester. Durch Auflösen des Esters in warmem abs. Alkohol, Abkühlen der Lösung in Eis, Abdunsten des Filtrats von der 1. Kristallisation im Vakuum bis zur Ausscheidung einer 2. Kristallisation usw. wurden 9 Kristallisationen abgeschieden, von denen die ersten 6 bei 71—72° schmolzen, und das Gemisch aus der 2. und 5. Kristallisation keine Schmelzpunktserniedrigung gab. Die Kristallisationen 7—9 wurden für sich wiederholt aus Alkohol umkristallisiert und schmolzen dann ebenfalls bei 72°; nicht kr.fl.; in den letzten Mutterlaugen verbleiben unbedeutende bräunliche Reste desselben Esters.

Benzoyl-p-aminozimtsäureäthylester (aus Aminozimtsäureester + Benzoylchlorid + Pyridin in Benzol) schmilzt nach dem Umkristallisieren aus Benzol bei 161—163°; schwach gelbliche Blättchen; nicht kr.fl. ( $C_{18}N_{17}O_3N$ : ber. N 4,7, gef. 4,9%).

### Darstellung des Anisal-p-aminozimtsäureäthylesters.

Zur Kondensation erhitzt man 12 g p-Aminozimtsäure-äthylester mit 8—10 g Anisaldehyd  $\frac{3}{4}$  bis 1 Stunde auf 80—95°; beim Erkalten entsteht eine gelbe Kristallmasse, welche nach dem Waschen mit wenig kaltem Petroläther, Abpressen auf Ton und Trocknen im Vakuum 17—18 g wog und in folgender Weise weiter verarbeitet wurde:

Auflösung von 17 g Anisalester in 700 ccm heißem Weingeist unter Zusatz von 2 Tropfen Anisaldehyd ergaben beim Abkühlen 12 g Anisalester  $I_1$ ; aus dem Filtrat hiervon entstanden durch Eindunsten nacheinander 5 Kristallisationen  $II_1$ — $VI_1$ , 12 g  $I_1$  in 500 ccm heißem Weingeist gelöst und ebenso fraktioniert kristallisiert

1) Beilstein, Handb. 4. Aufl. XIV, S. 521, 522 u. Erg.-Bd.



lieferten  $I_2$ — $VII_2$ . Aus 5 g  $I_2$  in 300 ccm Weingeist entstanden 6 Kristallisationen  $I_3$ — $VI_3$ .

Fractionen	g	Schmp. (Grad)		
$I_1$	12,0	107,5;	117,5;	139,5
$II_1$	0,4	107,5;	117,5;	139,5
$III_1$	1,6	107,5;	117,5;	139,5
$IV_1$	2,0	107,5;	116,5;	138,5
$V_1$	0,7	107,5;	116;	136
$VI_1$	0,6	104;	107;	126
	17,3			

Fractionen	g	Schmp. (Grad)		
$I_2$	5,0	108;	117,5;	139,5
$II_2$	1,6	108;	117;	138
$III_2$	2,5	107,5;	118;	138,5
$IV_2$	0,6	108;	118;	138
$V_2$	0,2	107,5;	118;	138
$VI_2$	0,6	107,5;	117;	132
$VII_2$	0,01	106;	112;	121
	10,51			

Fractionen	g	Schmp. (Grad)		
$I_3$	0,01	108;	117,5;	139
$II_3$	0,4	107,5;	118,5;	139
$III_3$	2,0	108;	119;	139
$IV_3$	0,5	108;	118;	139
$V_3$	0,4	108;	118;	138,5
$VI_3$	0,45	106;	109;	129
	3,76			

Bei allen Fractionen beobachtet man 1—2° vor dem eigentlichen Schmelzen z. B. bei 108° ein Sintern bei 106°.

Die Kristallisation  $III_2$  2,5 g wurde noch viermal aus wenig heißem Weingeist ohne Zusatz von Anisaldehyd umkristallisiert: schwach gelbliche, längliche Blätter oder Platten von gerader Auslöschungsrichtung. Sintern bei 106°; Schmp. 108°, 118°, 139—140° unzersetzt. Die älteren Schmelzpunktsbeobachtungen waren 106 bis 108°; 116—118°; 136—138°. Der Anisalester wird mit konz. Schwefelsäure dunkelgelb. Die Kristallisationen verhalten sich im Schmelzröhrchen und unter dem Heizmikroskop ( $\downarrow$ ) und ( $\uparrow$ ) im allgemeinen gleich. Nur die etwas tiefer schmelzenden Präparate  $VI_1$ ,  $VI_2$ ,  $VII_2$  und  $VI_3$  aus den letzten Mutterlaugen waren verunreinigt durch bräunliche Zersetzungsprodukte, welche sich durch wiederholtes Umkristallisieren mit Tierkohle aus Weingeist entfernen ließen.

0,2336 g Sbst. 0,6299 g  $CO_2$ ; 0,1367 g  $H_2O$ ; 0,2194 g Sbst. 9,05 ccm N (22,9°, 753 mm).

$C_{18}H_{18}O_3N$  Gef. C 73,5; H 6,5; N 4,6; Ber. 73,7; 6,2; 4,5.

Bei dem Umkristallisieren aus Äthylalkohol unter den beschriebenen Bedingungen wird das Methyl des Anisyls in bemerkenswerter Menge nicht durch Äthyl ersetzt. Beim Umkristallisieren eines Präparats aus Aceton und Wasser oder aus

Benzol und Petroläther findet man die gleichen Schmelzpunkte und Eigenschaften wie beim Kristallisieren aus Weingeist:  $139^{\circ}$  ist der Schmp. von kr.fl. I zu am.fl.;  $118^{\circ}$  von kr.fl. II zu kr.fl. I;  $106-108^{\circ}$  von kr.fest zu kr.fl. II. Kr.fl. I ist typisch *Pl*-artig; kr.fl. II *Bz*-artig. Eine III. kr.fl. Phase tritt hier noch nicht auf.

### Makroskopische Erkenntnisse und Messungen.

a) Substanz im Schmelzröhrchen: Daß Übergänge von einer zur anderen kr.festen Form bei den üblichen Schmelzpunktsbestimmungen mit gepulverter Substanz unbeobachtet bleiben können, ist wohl selbstverständlich. Bedeutsamer ist, daß ein Sintern vor dem Schmelzen nicht durchaus auf Verunreinigungen der Substanz oder auf Fehlerquellen besonderer Art (z. B. zu große Wandstärke der Schmelzröhrchen) beruht, sondern darauf, daß die Substanz beim Erhitzen sich in eine andere kr.feste Form, eine dickflüssige kr. Masse oder in ein zähes kr. Harz verwandeln kann.

Ein Sintern des Anisalesters bei  $106^{\circ}$  bedeutet entweder den wahren Übergang des kr.festen Esters in die anfangs ziemlich dickflüssige II. kr.fl. *Bz*-artige Phase, die dann ( $\uparrow$ ) allmählich bis  $108^{\circ}$  rasch steigend dünner flüssig wird, oder den Übergang zu einer zwischen  $106$  und  $108^{\circ}$  bestehenden neuen harzigen oder festen Phase, für die man bei  $108^{\circ}$  etwa einen sprunghaften Übergang zur II. kr.fl. Phase mikroskopisch nachweisen müßte. Daß das aus einem Lösungsmittel kristallisierte Präparat, das in das Röhrchen gefüllt wurde, nicht identisch ist mit dem, das nach dem Erhitzen im Röhrchen schmilzt, will erwogen sein für den Fall, daß die Substanz beim Erhitzen kr.fest dimorph in eine andere Form übergeht. Weiter ist zu beachten, was sehr häufig erfolgt, daß die aus einem Lösungsmittel kristallisierte primäre Substanz nicht identisch ist mit der einmal geschmolzenen und wieder erstarrten kr.festen Masse, selbst dann, wenn die Substanz chemisch völlig rein, einheitlich und unzersetzt geschmolzen ist. Die verschiedenen kr.festen Formen verhalten sich sehr oft beim Schmelzen verschieden und können dann auch verschiedene kr.fl. Zustände ergeben. Wir glauben diese Erfahrungen voranstellen zu müssen, um den Sinn unserer folgenden Versuche begreiflich zu machen.

Der aus Weingeist kristallisierte Anisalester, wir wollen ihn als den primären Anisalester bezeichnen, läßt beim Erhitzen im Röhrchen unterhalb  $106^{\circ}$  keinerlei Änderung mit Lupe erkennen; bei  $106-107^{\circ}$  sintert das Pulver zusammen und sammelt sich bei  $108^{\circ}$  in dickflüssigen, an der Wand des Röhrchens klebenden trüben Tröpfchen (kr.fl. II). Bei weiterem Erhitzen werden die Tröpfchen bei  $116-117^{\circ}$  im Aussehen verändert und laufen bei  $118^{\circ}$  zur milchigen, beweglichen Flüssigkeit zusammen (kr.fl. I). Die sprunghafte Zähigkeitsänderung bei  $116-117^{\circ}$  wird durch einen als Rührer eingeführten Platindraht leicht kenntlich. Der Übergang zur klaren Schmelze bei  $139^{\circ}$  ist sehr genau zu sehen. Wenn man beim Erkalten der am. Schmelze die Rückwandlung ( $\downarrow$ ) zur milchigen kr. Schmelze I beobachtet, so wird innerhalb der apparativ mög-

lichen Grenzen nicht die geringste Unterkühlung der am. Schmelze meßbar.

Auf Grund vielfacher Erfahrungen können wir dieses Ergebnis verallgemeinern: Die Bildung der kr.fl. *Pl*-Formen wird (↓) innerhalb 0,5–1° bei Versuchen zur Unterkühlung der am. Schmelzen (im Röhrchen, an kleinen Tropfen auf Tragglas, durch erschütterungsfreie Aufstellung, nach Überhitzung und Kühlung der am. Schmelze) nicht beeinflusst. Man findet also beim Anisalester (↑) und (↓) die gleichen Schmelzpunkte zwischen kr.fl. I und am.fl. Bei Gemischen von kr.fl.-Phasen aus chemisch nahestehenden Substanzen geben die Misch-Schmelzpunkte der *Pl*-Phasen eine gerade Linie<sup>1)</sup> und keine »spindelförmigen« Kurvenbilder (↑) und (↓), wie man sie der Phasenregel zu Liebe gezeichnet hat. Ein »Trajekt« von 0,3°, das sich nach den genauesten Messungen von Ada Prins<sup>2)</sup> an Gemischen von *p*-Azoxyanisol und -phenetol ergab, liegt zweifellos noch innerhalb der Versuchsfehler.

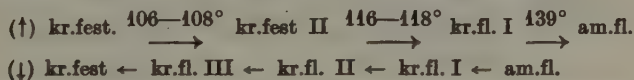
Auch beim Übergang von kr.fl. I zu kr.fl. II (↓), wobei die milchige Schmelze von kr.fl. I sich unter Einwachsen von scheinbar kugeligen Gebilden verändert, dann glasig klärt, wird beim Anisalester bei 116–118° keine wesentliche Unterkühlung von kr.fl. I im Schmelzröhrchen sichtbar; doch die *Bz*-Phase kr.fl. II läßt sich unterkühlen. Der Schmelzpunkt 106–108° des primären Anisalesters wird (↓) unterschritten, ohne daß eine kr.feste Phase einwächst oder sonst eine wesentliche Wandlung im Röhrchen zu sehen ist. Beim Rühren mit dem Platindraht erweist sich (↓) bei etwa 95° die Masse von kr.fl. II noch als beweglich, und beim Anheizen findet man die Schmelzpunkte 116–118° und 139° wieder, aber nicht den Schmelzpunkt 106–108° des primären Anisalesters von kr.fest zu kr.fl. II. Beim Erkalten auf etwa 90° wird kr.fl. II sprunghaft äußerst zähe, gallertartig (kr.fl. III), was mit dem Platindraht nachzuweisen ist, aber ohne deutliche Strukturänderung erfolgt. Bei 50–60° wächst (↓) eine kr.feste Phase ein. Geht man von dieser kr.festen Phase wieder (↑), so kann man zuweilen sehen, wie in Abweichung vom Verhalten des primären Anisalesters bei 90–95° eine Strukturänderung erfolgt, doch wird eine Unterscheidung zwischen einer kr.zähen Masse und einer kr.festen Phase im Röhrchen unsicher, denn auch der kr.feste Anisalester läßt sich beim Reiben unter Druck schmierig verteilen. Die Existenz von 2 kr.festen Phasen wird mehr und mehr wahrscheinlich wegen des verschiedenen Verhaltens des Anisalesters (↑) und (↓). Nach wiederholten Heizversuchen über 130° wird das Präparat etwas zersetzt und ein wenig bräunlich.

1) Walter, R., Ber. dtsh. chem. Ges. 58 (1925) 2305; Winogradow und Bogojawlenski, Z. physik. Chem. 60 (1907) 433.

2) Z. physik. Chem. 67 (1909) 698.

b) Substanz im Reagierrohr. Man schmilzt 2–4 g primären Anisalester im Reagierrohr und Schwefelsäurebad bis zur Amorphie klar auf (140–142°), steckt in die Schmelze einen dünnen Glasstab als Rührer und läßt das Bad mit der am. Schmelze erkalten. Zunächst tritt die milchig trübe I. kr.fl. Phase auf; man erkennt bei fortdauernder Bewegung des Glasstabes, daß diese I. kr. Flüssigkeit leicht beweglich und nicht viel zäher flüssig ist als die am. Schmelze. Sprunghaft vergrößert sich die Zähigkeit beim Übergang von der I. zur II. kr. Flüssigkeit, mit deren Einfall die milchige trübe Schmelze von kr.fl. I sich etwas klärt; im reflektierten Licht zeigen sich eigenartig spiegelnde Gebilde, die den beim Mikroskopieren sichtbaren „Pocken“ entsprechen. Kr.fl. II ist wenigstens anfangs, kurz nach dem Einfall, mit dem Glasstab noch ölig beweglich. Mit fortschreitendem Erkalten nimmt die Zähigkeit zu, und ziemlich plötzlich bleibt der Glasstab in der gallertartig durchscheinenden Masse beim deutlich sichtbaren Eintritt einer neuen Phase kr.fl. III stecken. Man kann jetzt mit dem Glasstab nicht mehr rühren, und wenn man ihn herauszieht, so bleiben bröckelige, aber weiche, knetbare Massen daran hängen, die keineswegs den Charakter einer festen Kristallmasse haben. Nach einiger Unterkühlung wachsen feste Kristalle in die harzige Masse von kr.fl. III ein, so daß schließlich der Glasstab aus der kr.festen erstarrten Masse auch mit Gewalt kaum mehr herauszuziehen ist.

Wir erkennen also hier mit Sicherheit (↓) 4 Übergangspunkte, während im Schmelzröhrchen (↑) nur 3 beobachtet und gemessen wurden:



Die Röntgenbeugungsbilder<sup>1)</sup> zeigen, daß die Phase kr.fl. III unseres Anisalesters keinesfalls aus festen Kristallen oder aus einem Brei von festen Kristallen mit am. oder kr. Schmelze besteht, sondern aus einer von kr.fl. I und kr.fl. II kristallstrukturell verschiedenen kr.fl.-Phase.

c) Relative Zähigkeit der drei kr.fl. Phasen. Man kann nach Versuchen von Herbert Hempel mit der Viskosimeterwaage von Berl, Isler und Lange<sup>2)</sup> in ähnlicher Weise wie bei Versuch b (↓) die relative Zähigkeit der dicker flüssigen Phasen bestimmen und deren Schmelzpunkte erkennen.

Die in einem Glasrohr von 8–9 mm innerem Durchmesser und von 100 mm Höhe erhitzte Schmelze von 23 mm Schichthöhe mit Glasstab von 1,5 mm Durchmesser und mit Heizbad (Glycerin, Tauchsieder, Rührer) nebst Thermometer wird genau

1) Herrmann, K., a. a. O.

2) Z. angew. u. allg. Ch. 47 (1924), 128; Tammann, Z. physik. Chem. 28 (1899) 22; Cappenberg, Chem.-Ztg. 34 (1910) 218.



senkrecht im Waagekasten einer analytischen Waage eingebaut. Der Glasstab mit Öse und Platindraht hängt am Ende des einen Waagbalkens und taucht bis zum Grunde in die Schmelze. Auf der Waagschale am anderen Waagbalken wird nach Einstellung der Waage auf 0 Skalenteile durch Auflegen von Übergewichten die Zeit mit Stoppuhr ermittelt, innerhalb welcher man den mit einer Marke versehenen Glasstab aus der Schmelze um eine bestimmte, gleich bleibende Strecke (oder an deren Stelle um eine bestimmte Anzahl von Skalenteilen am Ausschlag des Zeigers der Waage) herausziehen kann.

Es ergibt sich, in Übereinstimmung mit den voranstehenden Beobachtungen (b), daß die innere Reibung sich bei dem Phasenübergang von kr.fl. I und II und besonders stark von kr.fl. II zu III (↓) und (↑) sprunghaft ändert.

Die Messungen erfolgten (↓) bei sehr langsamer Abkühlung der Schmelze zwischen den einzelnen Beobachtungen, während deren die Temperatur konstant gehalten wurde. Hierbei läßt sich eine geringe Zersetzung des Anisalesters unter Bräunung der Schmelze nicht verhindern, auch nicht durch Erhitzung unter  $\text{CO}_2$ -Gas.

Übergewicht 0,03 g			Übergewicht 0,2 g		
Temp. Grad	Zeit sec		Temp. Grad	Zeit sec	
121,0	1,6	kr.fl. I	112,0	0,8	kr.fl. II
120	1,8	milchig	109	1,0	"
119	1,8	"	106	1,2	"
118	1,6	"	105	1,4	"
117	2,0	"	103	1,6	"
116	11,2	Übergang	100	1,8	"
115	173,5	zu kr.fl. II	99	2,2	"
		(Aufklärung, einzelne Wolken)	98	2,4	"
			97	2,6	"
			96	10,0	"
			95	20,4	"
			94	33,4	"
			93	57,0	Übergang zu
			92	∞	kr.fl. III

(geringe Trübung)

Unterhalb von  $115^\circ$  reicht das Übergewicht von 0,03 g zur Messung nicht mehr aus, und unterhalb von  $92^\circ$  bringt selbst ein Übergewicht von 10–15 g den Glasstab nicht mehr in Bewegung. Durch 25 g Übergewicht wird der Glasstab bei  $90$ – $92^\circ$  mit einigen gallertartigen Brocken der anhaftenden Schmelze herausgerissen, die noch keineswegs fest ist; erst bei etwa  $75^\circ$  wächst eine kr.feste Phase ziemlich rasch über kr.fl. III hin. Die bei verschiedenen Übergewichten von 0,03 und 0,2 g erhaltenen Zahlen können ohne weiteres nicht aufeinander bezogen werden, doch ist die Zähigkeitszunahme zwischen den beiden Beobachtungsreihen offenbar sehr groß.

Der Übergang der amorphen Schmelze zu kr.fl. I läßt sich mittels der Viskosimeterwaage nicht gut bestimmen, denn wegen der großen Beweglichkeit der beiden Schmelzen sind die ermittelten Zeiten zu kurz

und ungenau. Wir bringen statt dessen die folgenden Werte der inneren Reibung, die Fritz Dickenschied<sup>1)</sup> mittels Kapillarviskosimeter für den Übergang von am.fl. zu kr.fl. I bei dem Anisalester gefunden hat; hier konnte die Zähigkeit von kr.fl. II nicht mehr bestimmt werden, da sie beim Übergang von kr.fl. I zu II (wie oben ersichtlich) so stark und plötzlich zunimmt, daß ein Fließen in der Kapillare nicht mehr stattfindet.

Temp. Grad	Dichte	Zähigkeit in Poisen	Zähigkeit (Wasser von 0° - 100)	
140,2	1,0626	0,0577	321	am.fl.
134,3	1,0691	0,0667	371	„
133,3	1,0704	0,0602	335	kr.fl. I
129,3	1,0753	0,0610	340	„
121,6	1,0821	0,0749	417	„
117,7	1,0902	0,0826	460	„
115,7	1,0925	0,0876	485	„

Wichtig ist der Befund, daß der Übergang beim Anisalester von am.fl. zu kr.fl. I (und umgekehrt) ähnlich verläuft, wie nach den Messungen von Rudolf Schenck und Eichwald<sup>2)</sup> bei den p-Azoxyphe noläthern unter Bildung eines (bei den Dichten fehlenden) Höhepunkts in der Zähigkeit zwischen den beiden Phasen. Man kann daraus folgern, daß beim Anisalester in diesem Flüssigkeitsbereich ebenso wie bei den Phenoläthern vornehmlich der  $CH_3O$ -Flügel beteiligt ist und nicht der Zimtesterflügel der Molekel<sup>3)</sup>.

In dem folgenden Kurvenbild sind die Ergebnisse der Messungen zusammengestellt. Eine hiervon unabhängige und vollständige Kurve der Zähigkeit der drei kr.fl. Phasen des Anisalesters in Poisen hat A. H. Krummacher<sup>4)</sup> mittels eines verkleinerten Lawaczek-Viskosimeters aufgenommen, wodurch im wesentlichen das vorliegende Kurvenbild bestätigt wird. Der Übergang von am. fl. zu kr.fl. I liegt zwischen 0,06 und 0,07  $\eta$ ; kr.fl. I existiert zwischen 0,07 und 1,0  $\eta$ ; kr.fl. II zwischen 2,0 und 25  $\eta$ ; kr.fl. III oberhalb 30  $\eta$ ; letzte mögliche Messung ( $\downarrow$ )  $4,8 \cdot 10^3 \eta$  bei 89,5° mit einem Silberfallkörper.

d) Zwischen Tragglas und Deckglas kann eine über einem Flämmchen frisch aufgeschmolzene, dann wieder kr.fest erstarrte Masse des Anisalesters beim vorsichtigen Wiedererhitzen und Schmelzen bei Betrachtung mit bloßem Auge oder mit Lupe im auffallenden Licht gegen einen dunklen Hintergrund 4 Übergangspunkte ( $\uparrow$ ) zeigen,

1) Diss. Halle 1908.

2) Schenck, R., Kristall. Flüssigkeiten, Leipzig, Engelmann 1905.

3) Vorländer und Frölich, Ber. deutsch. chem. Ges. **67** (1934) 1556; Z. angew. u. allg. Chem. **48** (1935) 712.

4) Diss. Halle 1929; Physik. Z. **81** (1930) 433.

dagegen ( $\downarrow$ ) nur 3 Übergangspunkte. Diese den voranstehenden Angaben (Versuch b) scheinbar widersprechende Beobachtung kommt daher, daß die beim Erkalten des einmal geschmolzenen Präparats entstehende kr.feste Phase nicht immer identisch ist mit dem primären Präparat (vgl. Versuch a).

Angenommen, der Anisalester gäbe in Übereinstimmung mit Versuch a 2 kr.feste Phasen, so würde kr.fest II, falls es so schmilzt, wie der primäre Anisalester,

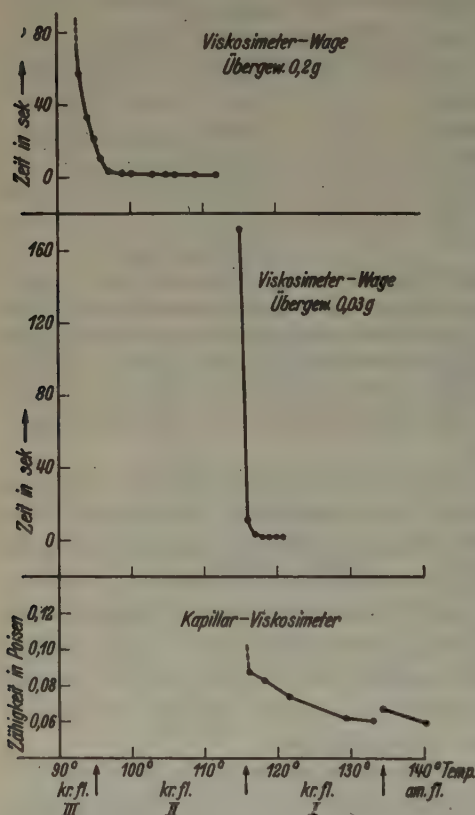


Fig. 4. Relative Zähigkeit der drei kr.fl. Phasen des Anisalesters.

dicht neben der Schmelze im Reagierrohr; Lupe).

Beim raschen Erkalten der Schmelze wird gewöhnlich nur die II. kr.feste Form sichtbar. Bei langsamen Erkalten kommt auch kr.fest I herein, das sich rasch mit

im Schmelzröhrchen 3 Übergangspunkte zeigen; kr.fest I etwa durch Unterkühlung aus der kr.fl. Phase III ( $\downarrow$ ) hervorgehend, könnte ( $\uparrow$ ) und ( $\downarrow$ ) die zu erwartenden 4 Übergangspunkte erkennen lassen. Dies ist aber bei dem Erstarren unter Deckglas nicht der Fall, weil der Übergang ( $\downarrow$ ) von kr.fl. II zu kr.fl. III bei unserem Anisalester zwischen Tragglass und Deckglas unsichtbar bleibt, während er umgekehrt ( $\uparrow$ ) von kr.fest I über kr.fl. III zu II gut sichtbar ist (vgl. Versuch g). Unter Umständen können 4 Übergangspunkte ( $\uparrow$ ) und ( $\downarrow$ ) sichtbar werden, woran die eine oder andere feste Phase beteiligt sein mag.

Die Beobachtungen im auf- und durchfallenden Licht lassen sich zuweilen dadurch verbessern<sup>1)</sup>, daß man das Präparat zwischen 2 Deckgläschen aufgeschmolzen in ein leeres, im Schwefelsäure-Heizbad befestigtes Reagierrohr einhängt und bei passender Beleuchtung beobachtet (2 Thermometer, eines innerhalb des Heizbades und ein zweites

1) Besonders bei stark farbigen Substanzen, vgl. Baentsch, S., Diss. Halle 1931.

Beginn des Einwachsens unterkühlt etwa  $\frac{1}{2}$  Stunde bei 10—15° halten kann, dann allmählich, in der Wärme sehr schnell in kr.fest II verwandelt. Merkwürdig gut sichtbar werden oft die polymorphen Verwandlungen verschiedener Art, wenn man zum Zwecke der Mikroprojektion (auf einen Schirm) den oberen Tubus mit Okular des Mikroskops beseitigt und die Vorgänge beim Schmelzen und Erstarren im stark divergenten Licht des Objektivs besichtigt.

### Mikroskopische Erkenntnisse und Messungen.

Wir haben nun versucht, die oben skizzierten Erscheinungen mikroskopisch zwischen Nikols genauer zu verfolgen, wobei die Beobachtungen mit und ohne Deckglas, dann die Erscheinungen im offenen Heiztisch (über Flämmchen) oder in einer elektrischen heizbaren geschlossenen Kammer mit Temperaturmessung getrennt zu behandeln sind. Eine schwer zu erkennende sprunghafte Veränderung einer fl. Kristallmasse tritt bei einseitiger rascher Erhitzung oder Abkühlung auf Tragglass ohne Deckglas durch Bildung eines Grenzsaumes besser hervor als in einer allseitig zur Temperaturmessung vorsichtig geheizten Kammer.

e) Auf offenem Heiztisch ohne Deckglas; Heizmikroskop von Carl Zeiß, Jena; achromatische Objektive A oder C. Huygensche Okulare 3 oder 4 (nach alter Bezeichnung). Der primäre Anisalester, prismatisch tafelige Kristalle und deren Bruchstücke, wird auf Tragglass mit Gasflämmchen zwischen + Nikols ohne Deckglas erhitzt. Beim Erwärmen tritt allmählich eine Änderung der Polarisationsfarben hervor, dann ein Zusammensintern und Schmelzen bei 106—108° zu einer grieseligen, z. T. pseudomorph nach den vorangehenden festen Kristallen geformten Masse, die einzelne Pocken<sup>1)</sup> aufweisen kann. Es folgen (†) in einigem Temperaturabstand bei 116—117° bewegliche, eng gelagerte Pocken<sup>2)</sup>, deren Größe von der Dicke der kuppigen Schicht abhängt, in der Mitte der Masse zunimmt, nach dem Rande hin abnimmt; am äußersten Rande des Tropfens fehlen die Pocken meist vollständig. Weiter (†) bei 118°, sogleich nach dem Einfall der eng gelagerten Pocken, wird die schlierige, leicht bewegliche *Pl*-Phase I und etwas später die am. Schmelze sichtbar. Von hieraus (†) treten auf: kr.fl. I (schlierig, leicht beweglich, in dünnen Schichten und in kleinen Tropfen einachsig aufgerichtet); kr. fl. II (*Bz*-artig, in eng gelagerten, anfangs sehr beweglichen Pocken, wie bei dem p-Azoxybenzoesäureäthylester<sup>3)</sup>), nebst einigen

1) Über die Struktur der Pocken vgl. Chem. Krist. S. 69; S. 70, Zeile 4 von oben muß statt „senkrecht“ stehen „parallel“ zur Schwingungsrichtung. Feldtkeller u. Walter, a. a. O.

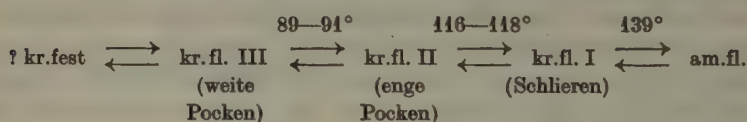
2) Chem. Krist. Bild Nr. 30.

3) Trans. Faraday Soc. 29 (1933) 906.



vergänglichen Stäbchen und Puppen); dann folgt (↓) kr.fl. III mit Kontraktion und ruckweiser Zunahme der Zähigkeit unter Bildung einiger Schrumpfungswulste<sup>1)</sup> und unter Umwandlung der eng gelagerten Pocken in weit verteilte Pocken<sup>2)</sup>. Hierbei vergrößern sich die Räume zwischen den Pocken, die meisten Pocken verschwinden, während einzelne kleinere Pocken an Umfang zunehmen; in der Masse wird bei Senkung des Mikroskoptubus ein Achsenkreuz sichtbar. Bei dieser Umwandlung der Pockenlage erkennt man (↓) und (↑) bei geeigneter Erwärmung und Belichtung (je reiner das Präparat ist, um so besser), wie über die Masse eine Umwandlungszone hinzieht zwischen der Phase mit eng gelagerten und der mit weit verteilten Pocken. Zugleich mit der Bildung der letzteren richtet sich die zähe Kristallmasse etwas straffer einachsiger auf, und in kleinen Tropfen kann ein scharf begrenztes Achsenkreuz entstehen. Auf dem geeichten Gutmannheiztisch hat Ulrich Haberland diesen Umwandlungspunkt (↑) zwischen 89–91° gefunden<sup>3)</sup>, nahezu übereinstimmend mit den Messungen von Herbert Hempel an der Viskositätswaage.

Die Temperatur bei 89–91° kann nur als Übergang zwischen kr.fl. III und kr.fl. II, 116–118° als Übergang zwischen kr.fl. II und kr.fl. I gelten. Demnach gelangt man auch (↑) von kr.fl. III (zähe, weite Pocken) bei 89–91° zu kr.fl. II (dünner flüssig; wenige Pocken, nicht so dicht wie (↓) bei 117°), dann bei 118° zu kr.fl. I, während der Schmelzpunkt des primären Anisalesters von kr.fest zu der grieseligen Masse von kr.fl. II bei 106–108° auf diesem Wege überhaupt nicht auftritt.



Hier muß der Unterschied zwischen dem primären kr.festen Anisalester und der aus geschmolzenem Ester (↓) hervorgehenden kr.festen Phase liegen.

Die zwei kr.festen Phasen. Auf einem starken Tragglass von 1,5–2 mm Dicke (Tempaxglas) ohne Deckglas beobachtet man, wie (↓) in die unterkühlte zähe Masse von kr.fl. III (weit verteilte Pocken) bei 45–50° eine tafelige, durchsichtige, lebhaft farbig polarisierende I. kr.feste Phase sphärolitisch einwächst und bald darauf eine II. kr.feste

1) Vgl. Ber. dtsch. chem. Ges. **67** (1934) 1562; **70** (1937) 1206.

2) Chem. Krist. Bild Nr. 34.

3) Diss. Halle 1924.

Phase langsam, bei gelindem Anwärmen rascher nachfolgt, die ziemlich undurchsichtig strahlig oder faserig aussieht<sup>1)</sup> und nicht nur über kr.fl. III, sondern auch über kr.fest I hinzieht. Beide kr.feste Formen können nebeneinander entstehen. Beim Anheizen schmilzt (†) kr.fest II höher als kr.fest I; kr.fest II geht beim Erwärmen nicht in kr.fest I über und schmilzt zu kr.fl. II bei 107–108°, ziemlich übereinstimmend mit dem primären Anisalester; andererseits geht kr.fest I beim Erwärmen in kr.fest II über, oder es schmilzt zu kr.fl. III bei 83–85°. In das obenstehende Schema ist kr.fest I einzustellen, als diejenige kr.feste Form, welche zu kr.fl. III im enantiotropen Verhältnis steht.

Beim langsamen Auskühlen der stabilen II. kr.festen Maße entstehen keine Risse und Sprünge. Erhitzt man aber kr.fest II bis zur Bildung einer dunklen zähen Masse und läßt dann rasch auskühlen, so wird die Masse lackartig spröde und weist große Risse und Sprünge auf, die beim Wiedererwärmen allmählich ohne scharfen Übergang ausheilen zur geschlossenen zähen Masse, die beim weiteren Erhitzen zu kr.fl. II und wie gewöhnlich zu kr.fl. I und am.fl. schmilzt. Die Erscheinung der lackartigen Masse gab Anlaß zur Unterscheidung von kr.fl. III a und III b. Wahrscheinlich aber ist die lackartig ausgekühlte rissige Masse keine besondere Phase, sondern besteht aus der unter günstigen äußeren Bedingungen unterkühlten *Ra*-Phase kr.fl. III oder deren Gemisch mit kr.fl. II. Da ein scheinbar vorhandener Übergangspunkt der Lackmasse bei 100° sich als irrtümlich herausstellte, haben wir keinen Grund mehr, den Unterschied zwischen kr.fl. IIIa und IIIb zu machen.

Der Übergang bei 106–108°. Der Sinterungspunkt des primären Anisalesters bei 106° könnte Folge sein der Bildung einer neuen kurzlebigen kr.festen oder fl. Form, doch ist uns jetzt die Deutung des Sinterungspunktes bei 106° als Beginn des Übergangs des primären Anisalesters zu kr.fl. II einleuchtender, da letzteres bei Beginn seiner Bildung bei 106° recht zähflüssig ist, wie die Versuche von Herbert Hempel und A. H. Krummacher erwiesen haben. Der im Röhrchen beobachtete Sinterungspunkt bei 106° dürfte somit als richtiger Übergang des primären Anisalester zu kr.fl. II zu gelten haben, und der „Schmelzpunkt“ von 108° wäre nur der Zustand, wo die zähe Masse so dünnflüssig wird, daß man sie im Röhrchen zusammenlaufen sieht.

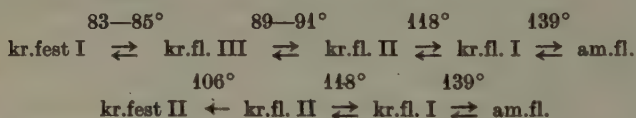
Der Übergang bei 116–118°. Die II. kr.fl. Phase, die beim Schmelzen aus dem primären Anisalester bei 106° entsteht, ist identisch mit derjenigen, die beim Erhitzen aus kr.fl. III bei 89–91° hervorgeht, denn beide zeigen (†) den gleichen Schmelzpunkt bei 116–118° zur I. kr.fl. Phase. Wir sind der Ansicht, daß die plötzliche Bildung der eng

1) Chem. Krist. Bild 46 und 49. Die I. vergängliche kr.feste Phase war zur Zeit der Mikroaufnahmen noch unbekannt; kr.fest damals ist identisch mit unserem heutigen faserigen kr.fest II, kr.fl. III a mit unserem heutigen kr.fl. III; kr.fest. III<sup>b</sup> damals fällt jetzt fort.

gelagerten Pocken ( $\uparrow$ ) innerhalb von kr.fl. II bei 116–117° kurz vor dem Übergang zu kr.fl. I bei 118° kein Anzeichen einer besonderen Phase ist, sondern Folge einer Zwischentextur, die durch den steilen Anstieg der Beweglichkeit von kr.fl. II ( $\uparrow$ ) kurz vor dem Übergang zu kr.fl. I entsteht. Geht man nämlich ( $\downarrow$ ) von dem beweglichen kr.fl. I zum zäher flüssigen kr.fl. II über, so bilden sich die eng gelagerten Pocken sofort schon bei 117–118°, ohne daß ein Übergang bei 116–117° darauf folgt; die engen Pocken werden dann ( $\downarrow$ ) immer zäher flüssig und bleiben bis zum Übergang zu kr.fl. III bei 89–91° erhalten. Wandert man vor Eintritt des letzteren wieder mit den engen Pocken ( $\uparrow$ ), so ist bei 116–117° keine Änderung sichtbar bis 118°. Wir vermuten also, daß der eigentliche Schmelzpunkt von kr.fl. II zu kr.fl. I ( $\uparrow$ ) bei 118° liegt.

Für Röntgenuntersuchungen zur Entscheidung, ob in den Fällen von Zwischentexturen vielleicht doch eine Phasenwandlung versteckt läge, ließen sich leider die Temperaturen zwischen 116–118° und zwischen 106–108° nicht genau genug erhalten.

Wir haben also jetzt die folgenden Beziehungen der 2 kr.festen zu den 3 kr.fl. Phasen:



f) Im geschlossenen Heiztisch ohne Deckglas. Hierbei stand uns eine elektr. heizbare, durchlochte Kammer von starkem Messingblech mit Temperaturmessung als Mikroheizofen zur Verfügung, wie er bei den Messungen der Lichtabsorption kr.fl. Substanzen von Josef Fischer benutzt wurde<sup>1)</sup>; ferner ein Mikroheiztisch von Ernst Leitz, Berlin. Beide Heiztische wurden mit Substanzen bestimmter Schmelzpunkte geeicht.

Von Bedeutung war vor allem die Feststellung, ob der primäre Anisalester beim Erhitzen auf dem Wege über kr.fl. III oder direkt zu kr.fl. II aufschmilzt. Sodann sollte die Beziehung der beiden kr.festen Phasen zu der kr.fl. Form III genauer ermittelt werden. Nach Versuchen von Josef Fischer zeigte eine vom Umkristallisieren aus Weingeist stammende, einzelne feste Kristallplatte des primären Anisalesters beim Erhitzen bis 106° keine Änderung in ihrer Struktur; Risse, die sich in der Platte befanden, blieben in der Wärme unversehrt.

Nur der blaue Polarisationsston der Platte (bei 15–20°) ging zwischen gekreuzten Nikols beim Erhitzen allmählich in einen violetten über. Der früher an anderen

1) Z. physik. Chem. (A) **160** (1932) 402.



Präparaten des Anisalesters beim Erhitzen auf dem Gutmann-Heiztisch beobachtete Übergangspunkt bei 100<sup>1)</sup> war hier nicht festzustellen (vgl. Versuch c). Die Aufhellung bei 97–98° unter Erhaltung der kr.festen Struktur, wie Kurt Karg<sup>2)</sup> beschreibt, könnte der Änderung der Polarisationsfarbe unserer einzelnen Kristallplatte entsprechen. Die allmähliche Änderung der Polarisationsfarben mit der Temperatur ohne andere Kennzeichen bedeutet indessen keinen Übergangspunkt.

Erst bei 106–107° schmilzt unsere Kristallplatte zu kr.fl. II unter Bildung von Pockenschnüren und wenigen einzelnen Pocken innerhalb einer grieseligen, dickflüssigen Masse. Damit ist bewiesen, daß kr.fl. III oder andere kr.fl. und kr.feste Formen vor dem Übergangspunkt von 106° aus dem primären Anisalester nicht herauskommen. Bei weiterem Heizen, wobei die Masse allmählich dünner flüssig wird, entstehen bei 116–117° die eng gelagerten, beweglichen vielen Pocken, womit ein bei Senkung des Mikroskoptubus in der ganzen Masse sichtbares unscharfes Achsenkreuz verschwindet. Kurz darauf, bei 118°, folgt die zuweilen einachsige aufgerichtete *Pl*-Phase ohne Pocken (kr.fl. I), die bei 139° am. fl. schmilzt. Von hier aus (†) folgen einander die Übergänge zu kr.fl. I, kr.fl. II und kr.fl. III.

Der Sprung (†) zwischen kr.fl. II und kr.fl. III, von eng zu weit gelagerten Pocken, wird unter plötzlicher Zähigkeitszunahme bei 90–92° mit Sicherheit kenntlich. Hier treffen die von Vorländer und Haberland beschriebenen Erscheinungen zu; die unbedeutenden Abweichungen in den Temperaturangaben, Haberland 89–91°, Josef Fischer 90–93°, sind leicht erklärlich. (Differenzen in der Eichung der Heiztische und Schwierigkeiten in der Beobachtung (†) und (†).) Erwärmt man kr.fl. III (weit gelagerte Pocken), so läßt sich auch (†) die Umwandlung zu kr.fl. II bei 90–92° als Mittelwert feststellen: einige Pockenschnüre entstehen und das Volum des kr. Öls vergrößert sich; weiter folgt (†) bei 116–117° die dichte Pockentextur und bei 118° kr.fl. I.

Die beiden kr.festen Phasen. Wenn die Masse von kr.fl. III (†) bis 45–50° unterkühlt ist, so beginnt langsam, von einzelnen Punkten ausgehend, tafelig die I. kr.feste Phase einzuwachsen und ihr folgt bald die II. kr.feste faserige Phase. Es gelang durch schnelles kurzes Einschalten des elektrischen Heizstromes (auch bei erkaltenden Präparaten unter Deckglas) bei Beginn des Einwachsens von kr.fest I zwischen 60° und 70° die Bildung von kr.fest II zu verhindern. Kr.fest I sieht im Gegensatz zu kr.fest II vornehmlich flächig hell aus, hat keine Risse

1) Wahrscheinlich irrtümlich statt 106°. Der Gutmann-Heiztisch ist nicht mehr im Handel; die im Quarzglas eingebrannte Platinfolie zur Heizung erwies sich als sehr wenig beständig in der Hitze.

2) Diss. Halle 1934, S. 16.





Fig. 2.

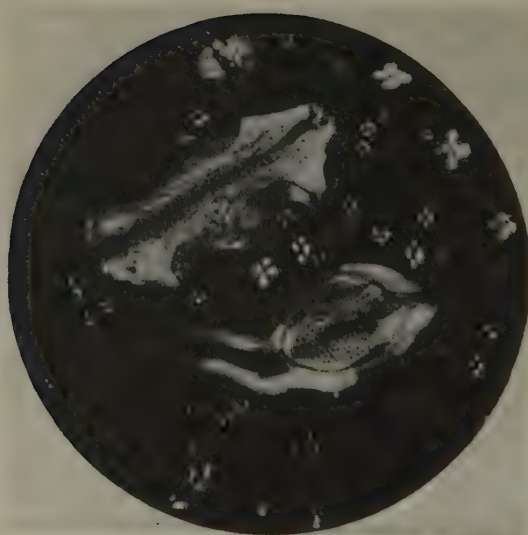


Fig. 3.

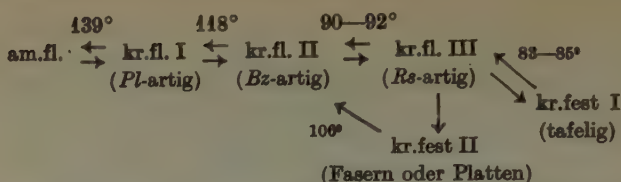
Facetten-Tropfen der III. kr.fl. Phase des Anisal-  
p-amino-zimtsäure-äthylesters.

und zeigt Polarisationsfarben, wie eine kr.feste Form, und keinesfalls wie eine kr.fl. Phase. Der Gedanke, daß die Existenz einer kr.fl. Phase möglich sei, deren Aussehen und Härte völlig mit den Eigenschaften fester Kristalle übereinstimmen könnte, doch ohne mit letzteren identisch zu sein, hat sich nicht verwirklichen lassen. Die beim Abkühlen über kr.fest I hinwachsende II. kr.feste Phase sieht dunkler aus (Fasern) und läßt bei schnellem Erkalten (†) Risse entstehen; sie enthält hier, weil sie nicht direkt aus dem zähen, von weit verteilten Pocken durchsetzten kr.fl. III, sondern aus kr.fest I hervorgegangen ist, gewöhnlich keine Pseudomorphosen der Pocken.

Der Übergang von kr.fest I zu kr.fl. III. Beim Erhitzen kann sich kr.fest I, bevor es in kr.fest II übergeht, bei 83–85° (Mittelwert) in eine zähe Masse von kr.fl. III verwandeln, kenntlich (†) an den Übergängen zu kr.fl. II bei 90–92°, zu kr.fl. I und am. fl. Hält man die (†) aus kr. fl. II entstandene, von wenigen Pocken durchsetzte zähe kuppige Masse von kr.fl. III einige wenige Minuten auf ungefähr 84–87°, so bilden sich an der Oberfläche der Masse oder des Tropfens von kr.fl. III Facetten, unregelmäßig begrenzte Flächen, während beim Senken des Mikroskoptubus ein verwaschenes Achsenkreuz in der ganzen Masse sichtbar wird. Ein solcher Facettentropfen (2 Mikrophotos, davon eins ohne und eins mit Pocken) erweist sich bei Berührung mit der Nadel als zähe plastisch und nicht als kr.fest. Bei 50–60° kann er unterkühlt ziemlich hart werden, ohne kr.fest zu erstarren, und läßt sich im ganzen hin- und herschieben; beim Erwärmen gibt er den Übergangspunkt zu kr.fl. II bei 90–92°, wenn er nicht kr.fest erstarrt.

An der von Pockenpseudomorphosen durchsetzten faserigen II. kr. festen Form verschwinden beim Erwärmen zunächst die Pocken; zwischen 75 und 85° erleidet sie dann allmählich eine fragwürdige unscharfe Änderung, indem die Fasern mehr und mehr plattenförmig werden, und sie schmilzt dann wie der primäre Anisalester (aus Alkohol) bei 106–108° zur II. kr. Flüssigkeit. Da die Fasern von kr.fest II aus einer unterkühlten Schmelze entstanden sind, die sehr oft die Textur der festen herauswachsenden Kristalle stark beeinflußt, allerdings auch die Dimorphie begünstigt, so lassen wir die Frage, ob die Fasern von kr.fest II mit den Platten des primären Anisalesters identisch sind, unentschieden. Wäre die Faserphase nicht identisch mit den Platten des primären Anisalesters, so sind die Platten des primären Anisalesters als III. kr.feste Phase in das Schema einzustellen zwischen kr.fest II und kr.fl. II.

Zusammenfassend ergibt sich jetzt das folgende genetische Schema der polymorphen flüssigen und festen Formen des Anisalesters:



g) Im offenen oder geschlossenen Heiztisch mit Deckglas. Für die Fortsetzung der Versuche diente eine neue Probe von fünfmal aus Weingeist umkristallisiertem primärem Anisalester. An die Stelle der Pocken bei Betrachtung ohne Deckglas treten unter Deckglas die aus den Pocken durch elliptische Verzerrung<sup>1)</sup> und Parallellagerung der Kristallite zu den Flächen von Tragglass und Deckglas hervorgehenden sogenannten Stäbchen<sup>2)</sup> und marmorierten Formen<sup>3)</sup> von kr.fl. II (vgl. Versuch d). Diese sind in dünner Schicht so fest eingeklemmt, daß sie (↓) beim Übergang zu kr.fl. III in der Pseudomorphose von kr.fl. II bis auf äußerst geringe, nicht immer wahrnehmbare Runzeln, unverändert bleiben. Man kann gewöhnlich weder mit Lupe noch mit Mikroskop eine sprunghafte Bewegung oder Strukturänderung beim Übergang von kr.fl. II zu kr.fl. III unter Deckglas erkennen; nach wenigen Minuten kann eine durch Sammelkristallisation mögliche, geringe Vergrößerung der unterkühlten Kristallpartikel sichtbar werden.

Wenn die beiden kr.festen Phasen nicht einwachsen, so ist auch (↑) der Übergang von kr.fl. III zu kr.fl. II unsichtbar. Daß ein Übergang gleichwohl stattfindet, erkennt man bei Bearbeitung des Präparats mit der Nadel durch Druck auf das Deckglas oder durch Hin- und Herschieben desselben an der Zähigkeitsänderung; durch die mechanische Bearbeitung kann kr.fl. II einachsrig aufgerichtet werden und daran (↓) anschließend auch kr.fl. III.

Erwärmt man ein Präparat von kr.fest I, in welches kr.fest II eben einzuwachsen beginnt, so ist festzustellen, wie das tafelige kr.fest I sich bei 85° in die weiche Kristallmaße von kr.fl. III verwandelt, die den Eindruck einer kr.fl. Pseudomorphose von kr.fest I macht: flächige Kristalle, die unter Deckglas nach Art der kr.fl. Bz-Phasen stellenweise marmoriert sind. Dieses pseudomorph nach kr.fest I gestaltete kr.fl. III gestattet (↑) sehr gut, den Übergang bei 90—92° zu kr.fl. II zu sehen, einer normalen Bz-Stäbchenphase, die dann bei 118° zu dem vollständig einachsrig aufgerichteten kr.fl. I und bei 139° zu am.fl. schmilzt. Geht man (↓), so sind die Übergänge von am.fl. zu kr.fl. I, dann von kr.fl. I zur Stäbchenphase kr.fl. II prachttvoll zu sehen (ein oft vorgeführter Versuch), aber der Übergang von kr.fl. II zu kr.fl. III bei 90 bis 92°, falls beide in der marmorierten Form vorliegen, bleibt unter Deckglas, wie oben beschrieben, unsichtbar.

1) Chem. Krist. Bild 38.

2) Chem. Krist. Bild 41 u. folg.

3) Chem. Krist. Bild 47 und 48.

Erhitzt man eine Kristallmasse, die zum einen Teil aus kr.fest I, zum anderen Teil aus unterkühltem, (↓) erzeugtem kr.fl. III besteht, so kann man (↑) erleben, wie kr.fest I sich bei 85° und bei 91° in beschriebener Weise verwandelt, das daneben liegende kr.fl. III aber in seiner Stäbchen-Pseudomorphose unverändert bleibt bis 117—118°, wo beide fl. Schichten mit dem Einfall von kr.fl. I einheitlich, einachsrig aufgerichtet zusammenlaufen. Es wäre völlig verfehlt, solche in der Natur der kr. Flüssigkeiten wohl begründeten Vorgänge, die bei den Beobachtungen ohne Deckglas nicht in der Art erfolgen können, auf Verunreinigungen des Anisalesters oder auf stoffliche Gemische zurückzuführen, oder gar das oben aufgestellte genetische Schema der fl. und festen polymorphen Phasen gemäß der Untersuchung mit Deckglas abzuändern.

Die Kurvenbilder, welche Kurt Thinius bei der Ermittlung der relativen Wärmetönungen nach der Robert-Austenschen Methode<sup>1)</sup> und Josef Fischer bei der Messung der Lichtabsorption<sup>2)</sup> während der polymorphen verschiedenen Übergänge beim Anisalester aufgenommen haben, sind bereits veröffentlicht, die Röntgenuntersuchungen von Karl Herrmann<sup>3)</sup> in dieser Zeitschrift eingehend beschrieben worden.

Der Anisal-p-aminozimtsäureäthylester mit seinen 3 kr.fl. Phasen kann vielleicht für die Untersuchungsmethodik als Muster gelten, keinesfalls aber als einfachstes Beispiel der Erscheinung von mehr als 2 kr.fl. Phasen. Dazu sind u. a. die drei kr. fl. Phasen des p-Äthoxybenzal-p-aminozimtsäureäthylesters, dann die drei vorzüglich zu demonstrierenden kr.fl. Phasen des leicht zugänglichen p-Phenetol-azo-p-zimtsäureäthylesters viel geeigneter, denn bei diesen beiden Estern steht die Phase kr.fl. III im enantiotropen Verhältnis zu einer stabilen kr.festen Phase.

1) Physik. Z. **31** (1930) 434.

2) Z. physik. Chem. (A) **160** (1932) 405.

3) a. a. O.

Halle (Saale), im Juli 1937.

Eingegangen: 21. Juli 1937.



# Interatomic Distances in Marcasite and Notes on the Bonding in Crystals of Löllingite, Arsenopyrite, and Marcasite Types.

By M. J. Buerger,

Mineralogical Laboratory, Massachusetts Institute of Technology,  
Cambridge, Mass., U.S.A.

## Abstract.

The writer's parameters for marcasite have been criticized on the grounds that they lead to interatomic distances not in harmony with those calculated from electron pair bond radius sums. In order to improve the accuracy of the experimentally determined interatomic distances, a new set of cell dimension determinations and a new set of parameter determinations have been made. The new parameters, which have been very precisely determined, are almost exactly the same as the old ones, and confirm the abnormal interatomic distances in marcasite.

The bonding in löllingite-type and arsenopyrite-type crystals is briefly discussed and it is pointed out that there is definite evidence that these crystals contain extra bonds in addition to the tetrahedral and octohedral bonds characteristic of pyrite-type crystals. These additional bonds evidently stabilize the packing type, and they presumably exist in weak form even in marcasite. This provides a tentative explanation of the abnormal interatomic distances experimentally found in this packing type.

## Introduction.

The writer's parameters for marcasite<sup>1)</sup> and löllingite<sup>2)</sup> have been twice criticized from the same quarter<sup>3,4)</sup> on the grounds that they do not give rise to expected interatomic distances. The parameters of arsenopyrite have been also criticized on the grounds that they are probably as inaccurately determined as the marcasite and löllingite parameters are alleged to be. This calls for a defense of the marcasite and löllingite parameters.

The writer has made a complete redetermination of the cell constants and parameters of marcasite, and herewith presents the results in such a form that anyone not agreeing with his determinations has only to

1) Buerger, M. J., The crystal structure of marcasite. *Amer. Min.* **16** (1931) 361.

2) Buerger, M. J., The crystal structure of löllingite, *FeAs<sub>2</sub>*. *Z. Kristallogr.* **82** (1932) 165.

3) Pauling, Linus, and Huggins, M. L., Covalent radii of atoms and interatomic distances in crystals containing electron-pair bonds. *Z. Kristallogr.* **87** (1934) 222 and 229.

4) Huggins, Maurice L., The crystal structures of marcasite, arsenopyrite, and löllingite. *Z. Kristallogr.* **96** (1937) 384.

make two Weissenberg equatorial photographs with a marcasite crystal and redetermine the parameters to his own satisfaction by comparing the reflection intensities found by him with those recorded in the charts accompanying this article. The writer's new results agree with his earlier determinations, and therefore, the interatomic distances in marcasite are definitely not the same as those in pyrite, the isometric form of  $FeS_2$ . Furthermore, the interatomic distances in the löllingite crystals are not the calculated electron pair bond sums, a situation which points to a less simple bonding than contemplated by the writer's critic.

### A Redetermination of the Marcasite Cell Dimensions with Increased Precision.

The writer's original marcasite cell dimensions were derived from layer-line spacings of rotation photographs. These values were checked independently by Bannister<sup>1</sup>).

Nevertheless, since the cell constants enter into the interatomic distance calculations, the writer redetermined this information more precisely with the aid of a new precision instrument and a new technique<sup>2</sup>). Although the general method is capable of extreme precision, the physical nature of the marcasite used prevented realizing a precision of more than about 4 significant figures in the cell dimensions (which, however, is ample for the present purposes). The reason for this is that tiny cross-sections are required for extreme precision. Marcasite occurs in rather coarse crystals, and has no prominent cleavage, so it is impossible to break from the crystals suitable fragments which can be oriented. It is therefore necessary for orientation purposes to work with relatively coarse fragments displaying appropriate natural crystal surfaces.

The marcasite used was the original type marcasite upon which the marcasite structure was determined<sup>3</sup>). Chemical analysis had proved this to be qualitatively free from common impurities.

The old and new cell dimensions are as follows (new marcasite orientation<sup>4</sup>) used):

1) Bannister, F. A., The distinction of pyrite from marcasite in nodular growths. *Min. Mag.* **23** (1932) 179.

2) Buerger, M. J., The precision determination of the linear and angular lattice constants of single crystals. *Z. Kristallogr.* **97** (1937) 433.

3) Buerger, M. J., The crystal structure of marcasite. *Amer. Min.* **16** (1931) 361.

4) Buerger, M. J., A common orientation and a classification for crystals based upon a marcasite-like packing. *Amer. Min.* **22** (1937) 48.

	original marcasite cell constants	new marcasite cell constants
$a =$	4.44 Å	4.436 Å
$b =$	5.39	5.414
$c =$	3.37	3.381

### Redetermination of the Marcasite Sulfur Parameters.

In the marcasite structure, Fig. 1, the iron atoms occupy symmetry centers,  $[[000]]$ , and the sulfur atoms are on horizontal reflection planes at  $[[uv0]]$  in space group  $Pnnm$  (new marcasite orientation). The structure involves the two sulfur parameters,  $u$  and  $v$ , or  $\theta_a$  and  $\theta_b$ . All of the reflections  $h0l$  have intensities dependent only upon the parameter  $u$  ( $\theta_a$ ), and all the

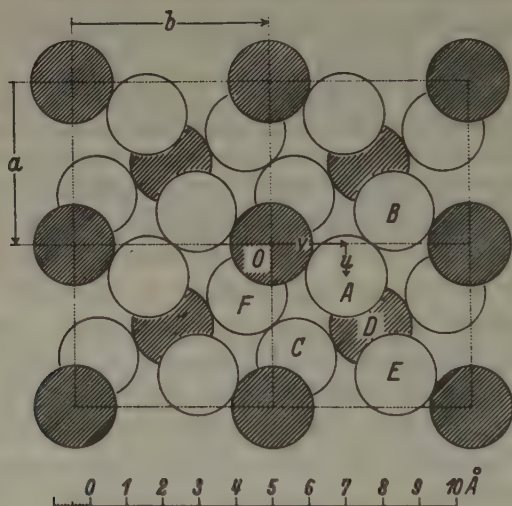


Fig. 1.

reflections  $0kl$  have intensities dependent only upon the parameter  $v$  ( $\theta_b$ ). If the intensity variations of all reflections  $h0l$  are plotted against  $\theta_a$ , and the intensity variations of all reflections  $0kl$  are plotted against  $\theta_b$ , then this exhausts the permissible data for the direct or independent determination of parameters  $\theta_a$  and  $\theta_b$ , and comparison of these intensities with the observed intensity sequence is the best parameter determination which anyone can qualitatively make without involving reflections dependent upon both parameters. This particular parameter determination may therefore be brought to an optimum condition by plotting

the intensity variations with parameter for the shortest radiation commonly employed, namely,  $MoK\alpha$ . This allows recording the maximum number of observable reflections. The number amounts to 51 for  $h0l$  and 61 for  $0kl$  in the case of marcasite.

The Weissenberg method offers the best method of recording reflection intensities because of its power to present unequivocally indexed reflections, without unresolved clusters, and without complication in attempting to allow for multiplicity, which can be only imperfectly allowed for in single crystal photographs because of inexact overlapping of differently shaped and differently drifted equivalent reflections. The new marcasite intensity data have been derived from Weissenberg photographs made with  $MoK\alpha$  radiation. Both underexposed and overexposed sets of photographs were made in order to give accurate comparisons for strong and weak reflections respectively.

The intensities of the various reflections have been calculated with the aid of the relation

$$A \sim I^{\frac{1}{2}} \sim \sqrt{\frac{1 + \cos^2 2\theta}{2 \sin 2\theta}} \sum F S$$

$$I^{\frac{1}{2}} \sim \sqrt{\frac{1 + \cos^2 2\theta}{2 \sin 2\theta}} (F_{Fe} + F_S \cos h\theta_a)$$

where  $A$  = the amplitude of the scattered wave

$I$  = the intensity of the reflection

$\theta$  = the Bragg glancing angle

$S$  = the structure factor

$\theta_a$  = the parameter.

The general regions of the parameters are not in doubt. The variations, in the immediate regions of the solutions, of all one-parameter reflections which can possibly be recorded with  $MoK\alpha$  radiation are shown in Figs. 2 and 3. The writer's interpretations of some important and critical reflection comparisons are indicated below the variations curves, and the parameter regions thus eliminated are shown. The parameters thus determined, compared with the original marcasite parameters (new orientation) are as follows:

	original marcasite parameters	new marcasite parameters
$\theta_a$	73°	72°
$\theta_b$	135°	136°
$u$	.203 ± .01	.200 ± .003
$v$	.375 ± .01	.378 ± .003



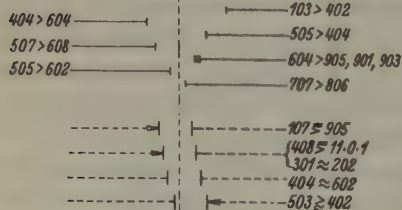
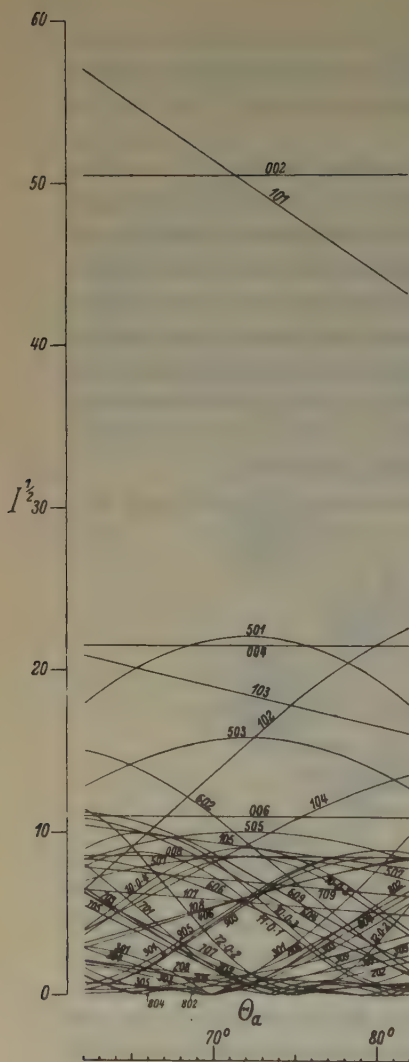


Fig. 2.

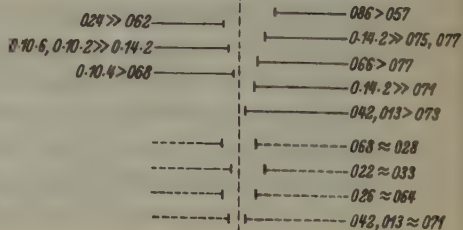
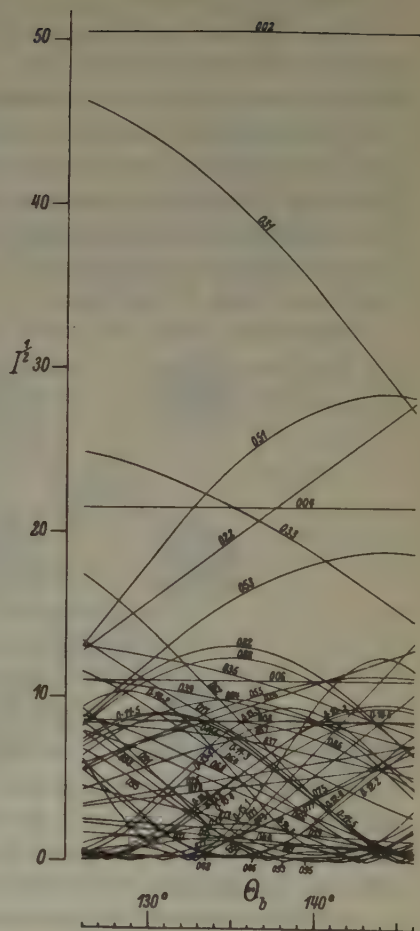


Fig. 3.

The old and new determinations are exceptionally close, and well within the original estimated limits of error. Anyone feeling that the writer's parameters are open to criticism can now experimentally redetermine them to his own satisfaction with a minimum of effort by using Figs. 2 and 3. For experimental data, he need only make Weissenberg equator photographs for rotations about the marcasite *a* and *b* axes (new orientation).

### Interatomic Distances in Marcasite.

Using the refined cell dimensions and the new parameter values, the important interatomic distances in marcasite are as shown in Table I. The lettered designations refer to the atoms as labelled in Fig. 1. The immediate co-ordination distances in marcasite and pyrite<sup>1)</sup> compare as follows:

	marcasite	pyrite
<i>S-Fe</i>	$\left\{ \begin{array}{l} 2 \text{ at } 2.250 \text{ \AA} \\ 1 \text{ at } 2.231 \end{array} \right\}$	3 at 2.26 \AA
<i>S-S</i>	2.240	2.10

That the corresponding interatomic distances in pyrite and marcasite are not the same no longer admits of doubt. The interpretation of this may be deferred.

Table I.

Interatomic distances in marcasite-like crystals.

atom	co-ordinates	neighbor	representative co-ordinates	distance				
				<i>FeS<sub>2</sub></i>	<i>FeP<sub>2</sub></i>	<i>FeAs<sub>2</sub></i>	<i>FeSb<sub>2</sub></i>	<i>CaCl<sub>2</sub></i>
<i>Fe</i> (0)	000	<i>2S</i> (A)	<i>u</i> , <i>v</i> , 0	2.231 \AA	2.24 \AA	2.33 \AA	2.57 \AA	2.70 \AA
		<i>4S</i> (F)	$-u + \frac{1}{2}$ , $v - \frac{1}{2}$ , $\frac{1}{2}$	2.250	2.29	2.37	2.62	2.76
		<i>2Fe</i> (0')	0, 0, 1	3.381	2.72	2.85	3.19	4.20
<i>S</i> (A)	<i>uv</i> 0	<i>Fe</i> (0)	0, 0, 0	2.231 \AA	2.24 \AA	2.33 \AA	2.57 \AA	2.70 \AA
		<i>2Fe</i> (D)	$-\frac{1}{2}$ , $\frac{1}{2}$ , $\frac{1}{2}$	2.250	2.29	2.37	2.62	2.76
		<i>S</i> (B)	$-u$ , $-v + 1$ , 0	2.240	2.17	2.47	2.78	4.10
		<i>S</i> (E)	$-u + 1$ , $-v + 1$ , 0	2.970	3.69	3.79	4.15	3.60
		<i>4S</i> (C)	$u + \frac{1}{2}$ , $-v + \frac{1}{2}$ , $\frac{1}{2}$	3.111	3.14	3.26	3.61	3.88
		<i>4S</i> (F)	$-u + \frac{1}{2}$ , $v + \frac{1}{2}$ , $\frac{1}{2}$	3.220	3.26	3.38	3.72	3.85
		<i>2S</i> (A')	<i>u</i> , <i>v</i> , 1	3.381	3.72	2.85	3.19	4.20

1) Ewald, P. P., and Hermann, C., Strukturbericht 1913—1928, p. 453.

### Interatomic Distances in Marcasite-like Crystals in General.

Table II lists the cell dimensions and parameters for the crystals of the löllingite type<sup>1, 2, 3</sup>) and for the marcasite-like crystal<sup>4</sup>),  $CaCl_2$ . Table I shows the interatomic distances in these crystals. In the marcasite type of arrangement, the structure may be thought of as  $Fe$  atoms with octohedral sulfur environments. The octohedra share parallel edges with one another to form strings along the (new)  $c$  axis. It will be observed from Table I that a common feature of all the structures is unequal distances from the iron to the shared edge corners,  $OF$ , as compared with the other two corners,  $OA$ . The shared edge corners are, without exception, 1–3% farther away than the unshared corner.

Table II.

Cell dimensions (new orientation) and parameters for  $AB_2$  type crystals of marcasite-like arrangement.

	$FeS_2$	$FeP_2$	$FeAs_2$	$FeSb_2$	$CaCl_2$
$a$	4.436 Å	4.97 <sub>5</sub> Å	5.25 Å	5.82 Å	6.24 Å
$b$	5.414	5.65 <sub>7</sub>	5.92	6.52	6.43
$c$	3.381	2.72 <sub>2</sub>	2.85	3.19	4.20
$u$	.200	.16	.175	.18	.275
$v$	.378	.37	.361	.36	.325

The immediate co-ordination distances in these crystals and the corresponding electron pair bond sums<sup>5</sup>) are shown in Table III. The  $S:S$  type distances have been calculated as recommended by Huggins, namely, by arbitrarily adding .04 Å to the radius sum. From this table it is apparent that the experimental values do not give very good support to extending the Huggins method of calculating interatomic distances to the marcasite-like crystals, except in the case of  $FeSb_2$ .

1) Meisel, Karl, Über die Kristallstruktur des  $FeP_2$ . Z. anorg. allg. Chem. **218** (1934) 360.

2) Buerger, M. J., The crystal structure of löllingite,  $FeAs_2$ . Z. Kristallogr. **82** (1932) 165.

3) Hägg, Gunnar, X-ray studies on the binary systems of iron with nitrogen, phosphorus, arsenic, antimony and bismuth. Nova Acta Reg. Soc. Sci. Upsaliensis (IV) **7** (1929) 78.

4) van Bever, A. K., and Nieuwenkamp, W., Die Kristallstruktur von Calciumchlorid,  $CaCl_2$ . Z. Kristallogr. **90** (1935) 374.

5) Pauling, Linus, and Huggins, M. L., Covalent radii of atoms and interatomic distances in crystals containing electron-pair bonds. Z. Kristallogr. **87** (1934) 224 and 228.

Table III.

Observed interatomic distances in crystals having a marcasite-like arrangement and corresponding distances calculated by the Huggins method.

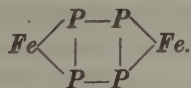
	<i>FeS<sub>2</sub></i>		<i>FeP<sub>2</sub></i>		<i>FeAs<sub>2</sub></i>		<i>FeSb<sub>2</sub></i>	
	observed	calculated	observed	calculated	observed	calculated	observed	calculated
<i>Fe:S</i>	$\begin{Bmatrix} 2.231 \\ 2.250 \end{Bmatrix}$	2.27	$\begin{Bmatrix} 2.24 \\ 2.29 \end{Bmatrix}$	2.33	$\begin{Bmatrix} 2.33 \\ 2.37 \end{Bmatrix}$	2.41	$\begin{Bmatrix} 2.57 \\ 2.62 \end{Bmatrix}$	2.59
<i>S:S</i>	2.210	2.12	2.17	2.24	2.47	2.40	2.78	2.76

### Discussion.

While the present paper is intended chiefly to present new marcasite parameter data and cell dimensions, a possible reason for the unusual interatomic distances in this structure may be suggested: It has already been pointed out<sup>1)</sup> that the crystals *FeP<sub>2</sub>*, *FeAs<sub>2</sub>*, *FeSb<sub>2</sub>* form a compact group distinguished from marcasite proper, *FeS<sub>2</sub>*, by having an exceedingly short *c* axis (new orientation). This is almost certainly due to additional bonds between unpaired *P*, *As*, or *Sb* atoms. The distortion of the octahedra due to this condition is very marked, and even if the parameters are not accurately determined the situation is easily recognizable in the axial ratio. Additional bonds, of course, increase the co-ordination number and thus increase the apparent *P*, *As*, or *Sb* radius. This is exactly the average direction in which the interatomic distances depart from those calculated from tetrahedral radii. If the distribution or conservation of bonding in pyrite is crudely illustrated as



then the bonding in *FeP<sub>2</sub>*, with one less electron per electronegative atom, and therefore one more potential bond, may be crudely represented as

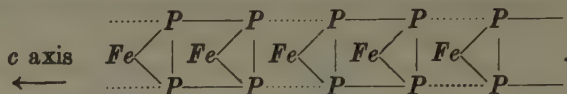


This is, however, an exceedingly crude representation of the bonding idea, for in the extended bonding pattern in the crystal, the location of the *P* atoms on symmetry planes requires two additional bonds per

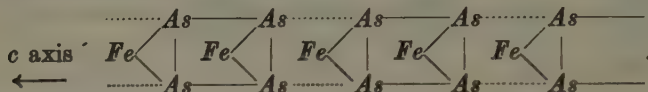
1) Buerger, M. J., A common orientation and a classification for crystals based upon a marcasite-like packing. Amer. Min. 22 (1937) 51.



atom, not one, as shown by the above formula. The situation is a little more accurately illustrated as follows:



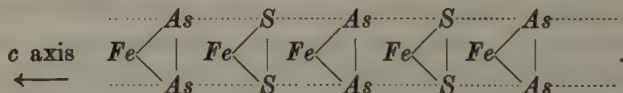
In löllingite,  $FeAs_2$  the situation is the same:



It is possible that the full and dotted bonds, which are alternatives, yet simultaneously required by symmetry, are either alternatively present or simultaneously present through resonance.

That bonds like this exist in some form is certain from dimensional consideration of the deformed octohedral environment of the  $Fe$  atoms. Since the pyrite packing does not permit close juxtaposition of the electronegative atoms requiring the additional bond, this bond must be the specific cause of the stability of the löllingite packing for the löllingite group.

Passing now to the arsenopyrite group, the formula corresponding with that of löllingite given above is:



The dotted lines are still the positions of some sort of bonds, for arsenopyrite crystals show the same compression along the  $c$  axis as the löllingite crystals, but to a somewhat less extent. That arsenopyrite can take additional  $As$  into proxy solution is apparently due to a tendency to fill the  $S$  spaces with  $As$  and thus increase the ease of developing the bond. Nevertheless, as already pointed out, even when the  $S$  is not replaced there is evidence for the bond in the dimensions of arsenopyrite. This means that  $S$  can form such an additional bond.

Since  $S$  can form such a bond with the aid of  $As$ , it is possible that this bond is also present to some extent in marcasite without the aid of  $As$ . If this is the case, it is not strange that interatomic distances are not the same as in pyrite where such bonds presumably are absent. If the sulfurs are bonded to others with which they are not paired, this necessarily increases the co-ordination of the sulfur and so increases its radius to a certain extent. Furthermore, even if the usual tetrahedral bonds

between paired sulfurs are partially distributed to other sulfurs, this would appear to give rise to the possibility of weakening the pairing bonds and so increase the sulfur pair separation, which is the observed anomaly in marcasite.

Finally, even if this is not specifically the explanation of the different interatomic distances in marcasite and pyrite, it is still likely that the general solution to the problem is to be found in a difference in bonding in the two crystals. In this connection, it should be pointed out that marcasite has an electrical resistance about 500 times greater than that of pyrite<sup>1)</sup>. The meaning of this is possibly that in pyrite some potential bonds are not utilized and hence contribute to electrical conduction.

---

1) See compilation by M. Henglein in Doelter, C., and Leitmeier, H., *Handbuch der Mineralchemie* IV (1926) 574.

Received 30 June 1937.

## X-Ray Investigations on Clays. Part III. The Differentiation of Micas by X-Ray Powder Photographs.

By G. Nagelschmidt

Chemistry Department, Rothamsted Experimental Station, Harpenden and Davy  
Faraday Laboratory of the Royal Institution, London.

In an attempt by the author (1) to determine the mineral content of clays and fine-grained rocks by the X-ray powder method, standard diagrams of several minerals were taken and the mineral content of one selected clay was determined. The X-ray work confirmed the results of optical and chemical observations on the larger grain-size groups of the clay and confirmed and somewhat modified the results for the smallest fractions, where chemical but no optical methods had been applied. In particular; muscovite and halloysite were recognised in the smallest fraction of  $0.05 \mu$  diameter. The X-ray powder method is used in increasing degree for the identification of sediments, soil colloids, mine dusts and reaction products of hydrothermal bomb and other experiments, and it seemed desirable to have a wider knowledge of the variability, or otherwise, of the powder diagrams of minerals, which vary in chemical composition, but belong to one mineral family, as e.g. the micas and chlorites. Powder diagrams of eight micas of different chemical composition were therefore taken and compared under standardised conditions. The data which are given subsequently can be used for mineral determinations of unknown specimens as a supplement to the optical examination or as a substitute for this method if the material is of too fine a grain size; it should, however, be borne in mind, that single crystal methods, if applicable, are always more reliable.

The technique used was the same as described in the former paper (1). Copper and Iron  $K_{\alpha}$  radiations were used, because the minerals rich in iron did not give satisfactory results with copper radiation. A filter of manganese electro-deposited on aluminium foil was used with the iron radiation (2). The radius of the camera was 28.80 mm., the powder specimens were cylindrical with a diameter not exceeding 0.3 mm. and were constantly rotated during the exposure in order to secure uniform intensities of diffraction lines. The intensities of the lines were estimated visually.

Crystal structures of micas have been determined by Pauling, Jackson and West and Mauguin (3) using single crystal methods. No powder diagrams of micas were available when the present study was

undertaken with the exception of one muscovite diagram described by Noll (4). In the meantime a biotite diagram has been published by Gruner (5).

In 1924 Kunitz (6) made a detailed study of micas combining optical and density determinations with chemical analyses. He established three series of isomorphous replacement and showed that the change of optical properties within one series depended mainly on the iron content. Similar classifications have been made by Hallimond, Winchell, Jakob, and recently P. Niggli (7) has summarised the evidence from reliable chemical analyses and shown the variability of the three different types. The author is much indebted to Dr. Kunitz for kindly supplying samples of a number of his micas.

Table I.

Percentage Composition, Refractive Indices, Specific Gravities, and Localities of eight micas investigated.

	I	II	III	IV	V	VI	VII	VIII
<i>SiO<sub>2</sub></i>	44.58	45.22	46.54	52.26	43.27	36.61	33.07	41.78
<i>TiO<sub>2</sub></i>	—	0.91	0.17	—	—	—	3.84	—
<i>Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub></i>	38.03	30.06	36.37	22.31	13.76	18.07	16.32	22.76
<i>Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub></i>	1.37	5.11	0.72	1.30	0.32	2.02	5.97	0.98
<i>FeO</i>	0.43	1.98	0.36	0.37	0.72	21.31	22.46	14.24
<i>CaO</i>	0.17	0.12	0.22	0.18	0.36	—	0.26	—
<i>MgO</i>	0.12	0.88	0.50	0.21	27.64	8.82	5.85	0.55
<i>K<sub>2</sub>O</i>	9.78	10.13	8.06	11.18	8.73	8.63	7.92	10.51
<i>Na<sub>2</sub>O</i>	1.48	1.13	0.46	1.07	0.39	1.23	0.87	0.67
<i>Li<sub>2</sub>O</i>	—	—	tr	5.47	—	—	—	2.42
<i>H<sub>2</sub>O</i>	4.11	4.32	6.83	1.20	1.18	3.10	3.87	1.41
<i>F</i>	0.85	—	0.02	8.64	5.41	0.14	—	6.48
	100.56 <sup>1)</sup>	99.86	100.25 <sup>1)</sup>	100.56 <sup>1)</sup>	99.40 <sup>1)</sup>	99.87 <sup>1)</sup>	100.43	100.09 <sup>1)</sup>
<i>n<sub>γ</sub></i>	1.593	1.613	1.580	1.556	1.565	—	—	1.588
<i>n<sub>α</sub></i>	1.556	1.570	1.575	1.530	1.534	1.588	1.598	1.557
Spec. Gr.	2.82	2.88	2.65	2.82	2.79	3.03	3.15	3.02

I. Muscovite from Chandlers Holler, Hampsh.

II. Muscovite from Uluguru Mountns, East Africa.

III. Hydromuscovite from Ogofau, Carmarthenshire, Wales

IV. Lepidolite from Epprechtstein, Fichtelgeb., Saxony.

V. Phlogopite from Rossie, America.

VI. Biotite from Edenville, America.

VII. Lepidomelane from Miask, Ural.

VIII. Zinnwaldite from Altenberg, Saxony.

1) Corrected for Fluorine.



A sample of the sericite described by Shannon (8) was unobtainable, but Prof. A. Brammell kindly supplied a sample of carefully purified and analysed hydromuscovite from Ogofau, Carmarthenshire (9), which corresponds closely in chemical composition to Shannon's sericite.

Table I shows localities, percentage composition, densities and main

Table II.

Powder diagrams of micas I and V, taken with copper  $K\alpha$  and iron  $K_\alpha$  radiation.

I Muscovite				V Phlogopite			
$CuK_\alpha$		$FeK_\alpha$		$CuK_\alpha$		$FeK_\alpha$	
9.98	s	9.96	s	9.97	vs	10.0	vs
5.00	s	4.98	s	5.03	w	5.02	vw
4.49	s	4.48	s	4.58	m	4.57	w
3.91	w	3.90	w				
3.73	w	3.71	w	3.67	w	—	
3.50	m	3.49	m				
3.33	vs	3.32	vs	3.35	vs	3.35	vs
3.20	m	3.20	m	3.13	w	3.13	vw
3.00	m	2.99	m				
2.88	m	2.87	m	2.89	w	2.89	vw
2.80	m	2.79	m				
2.57	vs	2.56	vs	2.62	vs	2.62	s
2.475	w br	2.520 <sup>1)</sup> 2.435	vw	2.513	m	2.510	w
2.385	m	2.382	m	2.432	s	2.435	s
2.28 <sup>1)</sup>		2.230	vw br				
2.19 <sup>1)</sup>	w	2.196	w	2.280	w	2.280	vw
2.134	s	2.130	s	2.173	s	2.175	s
1.995	vs	1.991	vs	2.000	vs	1.998	s
				1.907	w	1.906	vw
1.730	vw	1.732	vw	1.739	w	1.742	vw
1.651	s br	1.647	s br	1.670	vs	1.669	s
1.546	vw	1.548	vw				
1.523	vw	1.521	w				
1.500	s	1.499	s	1.534	vs	1.533	s
1.450	vw	1.451	vw	1.471	w	1.473	vw
1.421	vw	1.420	vw	1.431	w	1.432	vw
1.356 <sup>1)</sup>		1.350	m	1.357	s	1.358	m
1.337 <sup>1)</sup>	m	1.340	m				
1.296	m	1.295	m	1.330	m	1.333	w
1.247	m	1.248	m	1.300	m br	1.305	w

vs = very strong; s = strong; m = medium; w = weak; vw = very weak; br = broad.

<sup>1)</sup> edges of broad line.

refractive indices of the micas investigated and the enumeration used throughout this paper. For further details Kunitz's and Brammell's original papers should be consulted.

Table II shows the powder diagrams of micas I and V, taken with both copper and iron radiations. As seen from this table, there is hardly any difference between relative intensities of lines, taken with copper and iron radiations, but owing to the greater dispersion, a few broad lines on the copper diagrams are resolved into two lines if iron radiation is used. In the latter case all basal reflections seem also to be slightly more intense in comparison with the other lines.

The diagrams of muscovite and phlogopite, shown in Table II, are clearly different from each other, but all other micas investigated had powder diagrams which closely resembled one of these two types. Accordingly they are grouped together in Table III, muscovite type, and IV, phlogopite-biotite type. The powder diagrams of the two lithium micas showed slight deviations from the types, but very much larger differences between themselves, the lepidolite resembling the muscovite and the zinnwaldite resembling the biotite type. This is probably due to the similarity in scattering power of oxygen and fluorine, to the high potassium content of the lithium micas and to the low scattering power of the lithium ions.

The unit cell of muscovite can be written as  $K_4Al_3(Si_{12}Al_4O_{40})(OH_8)$ . The first eight aluminium atoms are six-coordinated and can partly be replaced by trivalent iron. Kunitz's muscovite which was richest in iron, contained 5.11%  $Fe_2O_3$  (mica II) corresponding to one  $Fe$  in the above formula. There is, however, hardly any difference in the powder diagrams of micas I and II. The iron content is too low to cause any appreciably diffused scattering of the copper radiation, and positions and relative intensities of all lines are nearly the same. The diffraction lines of mica II seem to be slightly broader and not quite as sharp as those of mica I, but this is not sufficient to allow a differentiation of the two in the case of an unknown substance.

The introduction of lithium and fluorine in lepidolites causes some slight differences in the positions and intensities of a few lines (Table III, mica III). The  $b$ -axis is slightly larger (lines Nr. 3 and 22) and the powder diagrams of muscovite and lepidolite can be distinguished from one another, but they are still very similar, and in the case of a mixture with other silicate minerals, where several coincidences of lines may occur, it would be impossible to distinguish between the two. The hydromuscovite diagram shows also small but distinct differences from the muscovite

Table III. Muscovite Type.  
Powder diagrams of micas I—IV, taken with copper  $K_{\alpha}$  radiation.

	I Muscovite		II Muscovite		III Hydromuscovite		IV Lepidolite	
1	9.98	s	9.98	s	9.98	s	10.1	s
2	5.00	s	4.98	s	5.02	s	5.05	s
							4.76	m
3	4.49	s	4.48	s	4.51	m	4.47	s
4	3.91	w	3.92	m	—		3.93	w
5	3.73	w	3.73	m	3.62	s	—	
6	3.50	m	3.50	m	—		3.56	s
7	3.33	vs	3.34	vs	3.34	vs br	3.36	vs
8	3.20	m	3.20	m	—		3.17	vw
9	3.00	m	3.00	m	3.09	s	—	
10	2.88	m	2.91 <sup>1)</sup>	m	2.89	s	2.84	s
11	2.80	m	2.77		—		—	
12	2.57	vs	2.57	vs	2.59	vs	2.58	vs
12a							2.52	w
13	2.475	w br	2.480	w	2.470	m	2.42	w
14	2.385	m	2.389	m	2.390	s	2.32	m
15	2.28 <sup>1)</sup>	w	2.28 <sup>1)</sup>	w	2.27 <sup>1)</sup>	w	2.25 <sup>1)</sup>	vw
	2.19		2.18		2.18		2.09	
16	2.134	s	2.132	s	2.135	s	2.012	vs
17	1.995	vs	1.995	vs	1.994	vs	1.970	w
18	1.730	vw	1.723	vw	1.715	vw	1.695	s
19	1.651	s br	1.652	s	1.648	s	1.634	s
20	1.546	vw	1.547	vw	—		1.537	vw
21	1.523	vw	1.520	vw	—		—	
22	1.500	s	1.500	s	1.505	s	1.492	vs
23	1.450	vw	1.453	vw	—		1.442 <sup>1)</sup>	vw
24	1.421	vw	1.420	vw	1.416	vw	1.411	
					1.380	vw		
25	1.356 <sup>1)</sup>	m	1.356 <sup>1)</sup>	m	1.350 <sup>1)</sup>	m	1.366 <sup>1)</sup>	vw
	1.377		1.337		1.336		1.324	
26	1.296	m	1.296	m	1.297	m	1.286	m
27	1.247	m	1.246	m	1.245	w	1.240	w

vs - very strong; s - strong; m - medium; w - weak; vw - very weak; br - broad.

diagram and the two materials can be readily distinguished from each other by their powder diagrams.

Table IV shows the diagrams of phlogopite, biotite, lepidomelane and zinnwaldite; they are all very similar to each other, if taken with

1) edges of broad line.

Table IV. Phlogopite-Biotite type.  
Powder diagrams of micas V—VIII, taken with iron  $K_{\alpha}$  radiation

	V Phlogopite		VI Biotite		VII Lepidomelane		VIII Zinnwaldite	
1	10.0	vs	10.1	vs	10.1	vs	10.0	vs
2	5.02	vw	—		5.04	vw	—	
3	4.57	w	4.58	vw	4.57	w	4.57	vw
4	3.35	vs	3.36	vs	3.36	vs	3.34	vs
5	3.13	vw	3.15	vw	3.14	vw	3.13	vw
6	2.89	vw	2.91	vw	2.88	vw	2.89	vw
7	2.62	s	2.65	s	2.65	s	2.62	s
8	2.510	w	2.510	w	2.507	w	2.482	w
9	2.435	s	2.450	s	2.452	s	2.432	s
10	2.280	vw	2.282	vw	2.279	vw	—	
11	2.175	s	2.183	s	2.186	s	2.184	s
12	1.998	s	2.002	s	2.006	s	1.995	s
13	1.906	vw	1.911	vw	1.915	vw	—	
14	1.742	vw	1.752	vw	1.746	vw	—	
15	1.669	s	1.672	s	1.676	s	1.672	s
16	1.533	s	1.551 } <sup>1)</sup> 1.527 }	s	1.548	s br	1.540	s br
17	1.476	vw	1.474	vw	1.477	vw	1.470	vw
18	1.432	vw	1.428	vw	1.435	vw	1.425	vw
19	1.358	m	1.361	m	1.364	m	1.358	m
20	1.333	vw	1.334	w	1.335	vw	1.330	vw
21	1.305	w	1.310	w	1.314	vw br	1.302	w

vs = very strong; s = strong; m = medium; w = weak; vw = very weak; br = broad.

iron radiation. Only phlogopite gave a good diagram with copper radiation; the other three showed very strongly diffused scattering due to their iron atoms. It is hardly possible to differentiate between the four minerals in the pure state from their powder diagrams, and it would be impossible if they were mixed with other materials.

The differences between the muscovite and the phlogopite-biotite type diagrams are well pronounced and are mainly the following. With muscovite the  $d_{004}$  line at 5.0 Å is stronger than the corresponding line in biotite, there are more and stronger lines between the spacings from 2 to 4 Å, and the strong lines at  $d = 1.5$  and  $d = 1.65$  Å have a smaller spacing.

The fact that only two main groups of micas, and not three, can be recognised by powder photographs under our experimental conditions

1) edges of broad line.



is interesting, but can be explained by the reasons given above. Single crystal methods will doubtless reveal a number of differences, but the object of the present study is not the determination of details of structure, but rather the application of X-ray methods to material which may not be available in form of single crystals. It should be possible to recognise mica in mixtures with either quartz or kaolin, by taking powder photographs of the mixture, and, if the mica forms 50% or more of the mixture, it should also be possible to distinguish between the two types. How the powder diagram is changed if the grain size is reduced very considerably still remains to be determined, but in this case the chemical composition also will probably change towards a higher degree of hydration as in sericite. Our knowledge in this field is very limited and this makes the identification of mica by the X-ray powder method, for instance in soil colloids, a matter of considerable difficulty. This is well borne out by the fact that a «mineral X, probably a mica» or a «sericite-like mineral, but not sericite» is reported by German and American workers (10) as occurring in soil colloids, clays and shales. Unfortunately, no detailed X-ray data of this material have been published. In order to get more precise information it will be necessary to prepare artificially, by disintegration from larger well-defined material, mica of corresponding grain size and to determine its properties and X-ray diagram. The muscovite synthesised by Noll (4) in the hydrothermal bomb is too small to show double refraction, but gives substantially the same powder diagram as ordinary muscovite, its grain size probably being between  $1\ \mu$  and  $0.05\ \mu$ .

The author wishes to express his thanks to Sir William Bragg and to the Managers of the Royal Institution for giving working facilities at the Davy Faraday Research Laboratory.

### Summary.

X-ray powder photographs of eight different micas, including two lithium micas and sericite are recorded. They are all found to belong to either of two types, the muscovite and the phlogopite-biotite type. The differences between the two types and the deviations from them are noted, and the bearing of this work on the interpretation of X-ray diagrams of soil colloids is pointed out.

### References.

1. Nagelschmidt, G., *Z. Kristallogr.* 87 (1934) 120.
2. Wood, W. A., *Proc. phys. Soc.* 48 (1931) 275.
3. Pauling, L., *Proc. Nat. Acad. Sci. U.S.A.* 16 (1930) 123; Jackson, W. W. und

- West, J., Z. Kristallogr. 76 (1931) 244; Mauguin, Ch., C. R. Acad. Sci. Paris 186 (1928) 879, 1131.
4. Noll, W., Nachr. Ges. Wiss. Göttingen 1932, S. 122.
  5. Gruner, J. W., Amer. Min. 20 (1935) 699.
  6. Kunitz, W., Neues Jb. Mineral., Geol., Paläont. 50 (1924) 365.
  7. Niggli, P., Z. Kristallogr. 97 (1937) 1.
  8. Shannon, E. V., U.S. Nat. Mus. Bull. 181 (1926) 367.
  9. Brammall, A., Min. Mag. 24 (1937) 507.
  10. Jacob, A., Hofmann, U., Loofmann, H., Maegdefrau, E., Beih. 21 (1935). Ang. Chem. u. Chem. Fabr.; Grim, R. E., Bray, R. H., J. Amer. ceram. Soc. 19 (1936) 307.

Received 2<sup>nd</sup> August 1937.

---

## Kürzere Originalmitteilungen und Notizen.

### A Note on $BaCdCl_4 \cdot 4H_2O$ and its Suggested Isomorphism with $BaPt(CN)_4 \cdot 4H_2O$

By Florrie M. Quodling and D. P. Mellor (Sydney).

The suggestion recently put forward that  $BaCdCl_4 \cdot 4H_2O$  is isomorphous with the series  $BaM(CN)_4 \cdot 4H_2O$  (where  $M = Pt, Pd$  or  $Ni$ )<sup>1</sup>), touches on a point of interest, implying as it does, that the group  $[CdCl_4]^-$  is square co-ordinated.  $Cd^{II}$  does not appear in the list of metals, published by Pauling<sup>2</sup>), for which square co-ordination is to be expected. If  $BaCdCl_4 \cdot 4H_2O$  were isomorphous with the series  $BaM(CN)_4 \cdot 4H_2O$  as Brasseur and de Rassenfosse have proposed one would expect the former substance to be similar to the latter three in morphology and physical and optical properties. This however is not the case.

It has been shown that isomorphous  $K_2PtCl_4$  and  $K_2PdCl_4$  both have strong double refraction, arising from the existence of parallel square co-ordinated  $[PdCl_4]^-$  and  $[PtCl_4]^-$  ions<sup>3</sup>). The double refraction of  $BaPt(CN)_4 \cdot 4H_2O$  also, is very high (0.2276)<sup>4,5</sup>), and for a similar reason<sup>6,7</sup>). Qualitative examination of  $BaNi(CN)_4 \cdot 4H_2O$  and  $BaPd(CN)_4 \cdot 4H_2O$  show that these substances also possess high double refraction. On the other hand, the double refraction of  $BaCdCl_4 \cdot 4H_2O$  is comparatively very low (0.026)<sup>8,9</sup>) and consistent with the existence in its structure of tetrahedral  $[CdCl_4]^-$  groups.

This lack of qualitative agreement in double refraction we regard as significant and a more detailed examination of  $BaCdCl_4 \cdot 4H_2O$  has been made. A revision of its crystallography confirms<sup>10</sup>) the triclinic nature of the substance and no close relationship to the monoclinic  $BaM(CN)_4 \cdot 4H_2O$  series has been found. An interesting point is the different development of terminal face planes. In  $BaCdCl_4 \cdot 4H_2O$  the forms are unit pyramids and basal pinacoid, while the monoclinic series show end development of clinodomes. Twinning by reflection in (040) is extremely common in  $BaCdCl_4 \cdot 4H_2O$ . This gives rise to pseudo-monoclinic symmetry. As most of the twins have no reentrants and 001 and 00 $\bar{1}$  faces seem, on cursory exa-

1) Brasseur and de Rassenfosse, Z. Kristallogr. 95 (1936) 474.

2) Pauling and Huggins, Z. Kristallogr. 87 (1934) 232.

3) Mellor and Quodling, Roy. Soc. N.S.W. Aust. J. Proc. 69 (1935) 167.

4) Mellor and Quodling, Roy. Soc. N.S.W. Aust. J. Proc. 70 (1936) 205.

5) Winchell, The Optic and Microscopic Character of Artificial Minerals No. 4, p. 15. Univ. Wisconsin Studies in Science.

6) Piérard and de Rassenfosse, Z. Kristallogr. 90 (1935) 470.

7) Ann. Rept. of the Progress of Chemistry. 1935, 221.

8) Groth, Chem. Krystallographie p. 402.

9) Isomorphous  $BaCdBr_4 \cdot 4H_2O$  also has a low double refraction (0.009)<sup>8</sup>.

10) Murmann and Rotter, Sitzungsber. Ak. Wiss. Wien. Math.-naturw. Kl. 84 (1859) 195.

mination, to be coplanar it affords an interesting example of mimicry. Such twinning (on 040) could not occur in a true monoclinic crystal.

Moreover, the triclinic unit cell dimensions deduced by rotation method<sup>1)</sup> for  $BaCdCl_4 \cdot 4H_2O$  are in perfect agreement with the  $a:b:c$  ratio and  $\alpha$ ,  $\beta$  and  $\gamma$  values calculated crystallographically by Mügge<sup>2)</sup> and the symmetry elements are not in sufficiently close agreement with those of the monoclinic series of compounds under discussion to be regarded as indicative of isomorphism.

Cleavage is definitely related to structure. An imperfect basal cleavage<sup>3)</sup> is attributed to  $BaPd(CN)_4 \cdot 4H_2O$ ; none could be induced in  $BaNi(CN)_4 \cdot 4H_2O$  which fractured conchoidally, but  $BaCdCl_4 \cdot 4H_2O$  split readily, due to a highly perfect cleavage parallel to 110.

Returning to a consideration of optical properties: while  $BaPt(CN)_4 \cdot 4H_2O$  crystals show the coincidence of optic axial and symmetry planes (010), usual in monoclinic crystals, the triclinic nature of  $BaCdCl_4 \cdot 4H_2O$  is brought out by the position of the principal section of the indicatrix in a plane almost normal to 110.

The observed simulation of monoclinic symmetry in  $BaCdCl_4 \cdot 4H_2O$ , the lack of agreement in form development and cleavage when this substance is compared with the true monoclinic series  $BaM(CN)_4 \cdot 4H_2O$ , together with striking differences in optical properties all indicate that the proposed isomorphism is not real.

1) See footnote 1, p. 522.

2) Mügge, Neues Jb. Mineral., Geol., Paläont., Beil. 6 (1889) 274.

3) This cleavage was not seen in the small crystals examined by the authors.

Received June 7, 1937.

## Über die Gitterkonstante von Alaunen mit schwerem und leichtem Kristallwasser.

Von E. Saur, Göttingen.

Wenn man in einem linienhaft absorbierenden Kristall das gewöhnliche Kristallwasser durch schweres Wasser ersetzt, dann treten im optischen Absorptionsspektrum des Kristalls Linienverschiebungen auf<sup>1, 2)</sup>. Eine mögliche Ursache<sup>1)</sup> für diesen Isotopeneffekt wäre ein Unterschied in der Raumerfüllung des *H*-Atoms gegenüber der des *D*-Atoms. Zintl und Harder<sup>3)</sup> fanden bei den salzartigen Verbindungen  $LiH$  und  $LiD$  einen Gitterkonstantenunterschied von 0,5%. Ernst<sup>4)</sup> erhielt aus Debye-Scherrer-Aufnahmen für  $KCr(SeO_4)_2 + 12D_2O$  eine um 0,7% kleinere Gitterkonstante als für  $KCr(SeO_4)_2 + 12H_2O$ . Dieses letztere Ergebnis ist um so merkwürdiger, als ein Unterschied der Raumerfüllung des *H*-Atoms gegen die des *D*-Atoms in

1) Joos, G., u. Böhm, H., Physik. Z. 36 (1935) 826 [ $KCr(SeO_4)_2 + 12H_2O$ ]; Joos, G., u. Duhm, B., Gött. Nachr. II, N. F. 2 (1936) 123 [ $UO_2(NO_3)_2 + 6H_2O$ ].

2) Merz, A., Ann. Physik (5) 28 (1937) 569 [ $Pr_2(SO_4)_3 + 8H_2O$ ].

3) Zintl, E., u. Harder, A., Z. physik. Chem. (B) 28 (1935) 478.

4) Vgl. den „Zusatz bei der Korrektur“ zu G. Joos und H. Böhm, a. a. O.



diesem Falle nur mittelbar einen Einfluß auf den Wert der Gitterkonstanten hat. Denn die Wassermoleküle umgeben die *K*- und *Cr*-Atome, deren Abstand man als Gitterkonstante mißt, relativ dicht in Punktlagen mit Parametern<sup>1)</sup>.

Bei der Nachprüfung des Ergebnisses an demselben Selenat mit normalen Debye-Scherrer-Aufnahmen (Filmradius  $R = 121$  mm,  $CuK\alpha$ -Strahlung, Bragg'sche Winkel der Interferenzen bis etwa  $\theta = 40^\circ$ ) konnte ich keinen Unterschied der Gitterkonstanten des Selenats mit schwerem Wasser gegenüber dem mit gewöhnlichem Kristallwasser feststellen. Der Fehler dieser Bestimmung beträgt höchstens 0,1%, wie man aus obigen Daten für eine Messungengenauigkeit der Interferenzringdurchmesser von höchstens 0,4 mm berechnet. Innerhalb derselben Fehlergrenze fand ich die Gitterdimensionen von  $UO_2(NO_3)_2 + 6H_2O$  und  $UO_2(NO_3)_2 + 6D_2O$  gleich.

Zur weiteren Steigerung der Meßgenauigkeit habe ich durch Rückstrahlaufnahmen nach Debye-Scherrer-Interferenzen mit großem Ablenkungswinkel  $2\theta$  gesucht. Aus der Bragg'schen Gleichung  $n\lambda = 2d \sin \theta$  folgt  $\Delta\theta = -\operatorname{tg} \theta \cdot \Delta d/d$ ; das Auflösungsvermögen einer Debye-Scherrer-Aufnahme für Netzebenenabstände wächst also mit  $\operatorname{tg} \theta$ . Wegen der außergewöhnlich großen Gitterdimensionen der kristallwasserhaltigen Substanzen stößt man bei Aufnahmen dieser Art auf große Schwierigkeiten. Die Interferenzen mit großem Abbeugungswinkel kommen hier von Netzebenen mit hohen Indizes und heben sich daher in den meisten Fällen nur sehr schwach vom kontinuierlichen Untergrund ab. Bei kristallwasserhaltigen Substanzen mit großer Grundperiode, aufgebaut aus Elementen hoher Ordnungszahl, gelingt es ohne Vorzerlegung der Strahlung mit Hilfe eines Monochromators nicht, ausmeßbare Interferenzen mit großem Ablenkungswinkel zu erhalten. So waren die Interferenzringe auf Rückstrahlaufnahmen von  $KCr(SeO_4)_2 + 12H_2O$  und von  $UO_2(NO_3)_2 + 6H_2O$  im Gebiete von  $\theta = 70^\circ$  bis etwa  $\theta = 85^\circ$  eben noch erkennbar, aber nicht mehr ausmeßbar.

Dagegen erhielt ich bei  $KCr(SO_4)_2 + 12H_2O$  und  $KCr(SO_4)_2 + 12D_2O$  sowie bei  $KAl(SO_4)_2 + 12H_2O$  und  $KAl(SO_4)_2 + 12D_2O$  gut meßbare Interferenzringe mit großem Ablenkungswinkel. Die Durchmesser  $2r$  je zweier entsprechender Interferenzringe wurden gemessen und miteinander verglichen. Trotz des hohen Auflösungsvermögens ergaben sich jeweils auf beiden Aufnahmen dieselben Durchmesser. Ein Unterschied von 1,0 mm im Durchmesser zweier zusammengehöriger Interferenzringe wäre noch gut meßbar gewesen. Tab. I gibt die Meßwerte und die Fehlergrenzen für die beiden letzten Ringe. Daraus ist zu ersehen, daß wegen der Gleichheit entsprechender Ringdurchmesser auf beiden Aufnahmen die Gitterkonstanten der beiden Kristalle bis auf Bruchteile eines Promille miteinander übereinstimmen.

Daß die in Tab. I berechnete Genauigkeit nicht übertrieben ist, kann gezeigt werden durch Vergleich mit den Präzisionswerten der Gitterkonstanten der Alaune, die Lipson und Beevers<sup>2)</sup> gemessen haben. In Tab. II sind zwei zusammengehörige Interferenzen aus meinen Aufnahmen von  $KCr(SO_4)_2 + 12H_2O$  und  $KAl(SO_4)_2 + 12H_2O$  verglichen. Das Verhältnis der zugehörigen Netzebenenabstände ist 1,0029; dieses stimmt innerhalb der Fehlergrenzen

1) Beevers, C. A., u. Lipson, H., Nature 134 (1934) 327.

2) Lipson, H., u. Beevers, C. A., Proc. Roy. Soc. London (A) 148 (1935) 664.

Tabelle I.

Rückstrahlaufnahmen von  $KCr(SO_4)_2 + 12H_2O$  und  $KCr(SO_4)_2 + 12D_2O$  sowie von  $KAl(SO_4)_2 + 12H_2O$  und  $KAl(SO_4)_2 + 12D_2O$ ; Filmradius  $R = 121$  mm, Unsicherheit im Bragg'schen Winkel  $\theta$  bei 1,0 mm Unsicherheit im Ringdurchmesser  $2r$ :  $\Delta\theta = 1/484$ .

Substanz	$2r$ in mm	$180^\circ - 2\theta$	$\theta$	$-\Delta d/d$ für $\Delta\theta = 1/484$
$KCr(SO_4)_2 + 12H_2O$ und $KCr(SO_4)_2 + 12D_2O$	78,7 50,3	$48^\circ 38'$ $41^\circ 54'$	$80^\circ 41'$ $84^\circ 3'$	$0,34 \cdot 10^{-3}$ $0,22 \cdot 10^{-3}$
$KAl(SO_4)_2 + 12H_2O$ und $KAl(SO_4)_2 + 12D_2O$	69,5	$46^\circ 28'$	$81^\circ 46'$	$0,30 \cdot 10^{-3}$

Tabelle II.

Vergleich der Rückstrahlaufnahmen von  $KCr(SO_4)_2 + 12H_2O$  und  $KAl(SO_4)_2 + 12H_2O$ . Filmradius  $R = 121$  mm.

Substanz	$2r$ in mm	$\theta$	$\frac{d_{KCr(SO_4)_2 + 12H_2O}}{d_{KAl(SO_4)_2 + 12H_2O}}$	Gitterkonst. $a$ in ÅE nach H. Lipson u. C. A. Bee- vers <sup>1)</sup>	$\frac{a_{KCr(SO_4)_2 + 12H_2O}}{a_{KAl(SO_4)_2 + 12H_2O}}$
$KCr(SO_4)_2 + 12H_2O$ $KAl(SO_4)_2 + 12H_2O$	78,7 69,5	$80^\circ 44'$ $81^\circ 46'$	1,0029	$12,171 \pm 0,002$ $12,133 \pm 0,002$	$1,0031 \pm 0,0003$

überein mit dem Gitterkonstantenverhältnis  $1,0031 \pm 0,0003$ , das aus den Gitterkonstanten von Lipson und Beevers folgt. Ferner geht aus Tab. II hervor, daß zu  $\Delta(2r) = 9,2$  mm ein  $\Delta a = 0,038$  ÅE gehört. Für  $\Delta(2r) = 1,0$  mm, also  $\Delta\theta = 1/484$ , folgt daraus  $\Delta a/a = 0,34 \cdot 10^{-3}$ ; dies ist gerade der Wert, der in Tab. I aus dem ersten Interferenzring für  $\Delta d/d$  gefunden wurde.

Zum Schluß sei darauf hingewiesen, daß mit der Gleichheit der Gitterkonstanten von Kristallen mit leichtem und schwerem Kristallwasser nicht erwiesen ist, daß der Abstand der  $H_2O$ - bzw.  $D_2O$ -Moleküle von den Metallatomen gleich ist. Geringe Abweichungen in den Parameterwerten der Wassermoleküllagen machen sich in den Werten der Gitterkonstanten nicht bemerkbar. Zur endgültigen Entscheidung würden Parameterbestimmungen führen, doch sind diese nicht mit der erforderlichen Genauigkeit durchführbar.

Herrn Prof. Dr. G. Joos danke ich für die Anregung zu diesen Untersuchungen, ebenso Herrn cand. phys. H. Böhm für die Überlassung von Kristallpräparaten.

1) Lipson, H. und Beevers, C. A., l. c.

Göttingen, Zweites Physikalisches Institut der Universität.

7. Juli 1937.

## Autorenregister zu Band 97.

- Beevers, C. A., and Ross, M. A. S., 59—66.  
 Beintema, J., 300—322.  
 Boas, W., 354—369.  
 Bradley, W. F., Grim, R. E., and Clark, G. L., 216—222.  
 Brandenberger, E., 476—484.  
 Brasseur, H., et de Rassenfosse, A., 239—240.  
 Buckley, H. E., 370—385.  
 Buerger, M. J., 433—468, 504—513.  
 Burwell II, J. T., 123—124.  
 Chudoba, K., siehe von Stackelberg, M.  
 Clark, G. L., see Bradley, W. F.  
 McConnell, D., see Gruner, J. W.  
 Ewald, P. P., 1—28.  
 Fischer, J., siehe Vorländer, D.  
 Ganguli, A., 88—90.  
 Gruner, J. W., and McConnell, D., 208—215.  
 Grim, R. E., see Bradley, F. W.  
 Haag, F., 234.  
 Haberland, U., siehe Vorländer, D.  
 Heintze, W., 241—251.  
 Hempel, H., siehe Vorländer, D.  
 Heß, B., 197—207.  
 Kochendörfer, A., 263—299, 469—475.  
 de Lapparent, J., 237—239.  
 v. Lengyel, E., 67—87.  
 Lietz, J., 122, 337—353.  
 Lonsdale, K., 91—94.  
 Meixner, H., 332—335.  
 Mellor, D. P., see Quodling, F. M.  
 Meyer, W. Fr., 145—169.  
 Moeller, K., 170—196.  
 Moerman, N. F., und Wiebenga, E. H., 323—331.  
 Nagelschmidt, G., 514—521.  
 v. Náray-Szabó, St., 223—228, 235—237.  
 Neuhaus, A., 28—58.  
 Quodling, F. M., and Mellor, D. P., 522 bis 523.  
 de Rassenfosse, A., voir Brasseur, H.  
 Renninger, M., 95—106, 107—121.  
 Roß, M. A. S., see Beevers, C. A.  
 Sasvári, K., siehe v. Náray-Szabó, St.  
 Saur, E., 523—525.  
 von Stackelberg, M., und Chudoba, K., 252—262.  
 Terpstra, P., 229—233.  
 Tiemeyer, R., 386—400.  
 Vorländer, D., Wilke, R., Hempel, H., Haberland, U., und Fischer, J., 485 bis 503.  
 Wilke, R., siehe Vorländer, D.  
**Verzeichnis der Autoren, deren Bücher in Band 97 besprochen worden sind.**  
 Löwe, F., 401.  
 Schmaltz, G., 335—336.  
 Schultze, K., 401.

# Sachregister zu Band 97.

(Verzeichnis der behandelten Kristallarten.)

## A.

*Ag* 181—190.  
*Alaun* 523—525.  
*Anisal-p-amino-zimtsäure-äthylester* 485  
 bis 503.  
*Apatit* 208—215.  
*Arsenopyrit* 504—513.  
*Attapulgit* 237—239.

## B.

*BaCdCl<sub>4</sub> · 4 H<sub>2</sub>O* 522—523.  
*BaCl<sub>2</sub> · 2 H<sub>2</sub>O* 235—237.  
*BaPt(CN)<sub>4</sub> · 4 H<sub>2</sub>O* 522—523.  
*Benzen-Verbindungen* 91—94.  
*Beta-Aluminium* 59—66.  
*Biotit* 514—521.  
*Brushit* 229—233.

## C.

*CaCO<sub>3</sub>* 67—87.  
*Co* 145—169.  
*Co—C (System)* 155—169.  
*Co<sub>2</sub>C* 155—169.  
*CoCl<sub>2</sub> · 2 H<sub>2</sub>O* 28—58.  
*Co(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub> · 6 H<sub>2</sub>O* 69.  
*Ce<sub>2</sub>JO<sub>4</sub>* 300—322.  
*Cu(CH<sub>3</sub>COO)<sub>2</sub>* 69.  
*CuCl<sub>2</sub> · 2 H<sub>2</sub>O* 28—58.  
*CuCl<sub>2</sub> · 2 NH<sub>4</sub>Cl · 2 H<sub>2</sub>O* 28—58.

## D.

*Diamant* 103—106, 107—121.  
*Diphenylbenzen* 91—94.

## F.

*FeSO<sub>4</sub> · 7 H<sub>2</sub>O* 69.  
*Francolit* 208—215.

## G.

*Gips* 206—207.  
*Glimmer* 514—521.

## H.

*Hydromuskovit* 514—521.

## K.

*Kaliumnickelcyanid* 239—240.  
*KAl(SO<sub>4</sub>)<sub>2</sub> · 12 D<sub>2</sub>O* 523—525.  
*KAl(SO<sub>4</sub>)<sub>2</sub> · 12 H<sub>2</sub>O* 523—525.  
*KBr* 241—251.  
*K<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>* 69.  
*KCl* 69, 241—251.  
*KClO<sub>3</sub>* 370—385.  
*K<sub>2</sub>CrO<sub>4</sub>* 69.  
*K<sub>2</sub>Cr<sub>2</sub>O<sub>7</sub>* 67—87.  
*KCr(SO<sub>4</sub>)<sub>2</sub> · 12 D<sub>2</sub>O* 523—525.  
*KCr(SO<sub>4</sub>)<sub>2</sub> · 12 H<sub>2</sub>O* 523—525.  
*KCr(SeO<sub>4</sub>)<sub>2</sub> · 12 D<sub>2</sub>O* 523—524.  
*KCr(SeO<sub>4</sub>)<sub>2</sub> · 12 H<sub>2</sub>O* 523—524.  
*K<sub>4</sub>Fe(CN)<sub>6</sub> · 3 H<sub>2</sub>O* 69.  
*K<sub>2</sub>Fe(CN)<sub>6</sub>* 69.  
*KJ* 69, 241—251.  
*KMnO<sub>4</sub>* 69, 370—385.  
*KNO<sub>3</sub>* 69.  
*Karbonatapatit* 208—215.

## L.

*Lepidolith* 514—521.  
*Lepidomelan* 514—521.  
*LiBr* 241—251.  
*LiCl* 241—251.  
*LiF* 180—190.  
*Löllingit* 504—513.

## M.

*Markasit* 504—513.  
*MnSO<sub>4</sub> · 4 H<sub>2</sub>O* 67—87.  
*Montmorillonit* 216—222.  
*Muskovit* 514—521.

## N.

*Na<sub>2</sub>B<sub>4</sub>O<sub>7</sub> · 10 H<sub>2</sub>O* 69.  
*NaBr* 241—251.  
*NaBrO<sub>3</sub>* 69.  
*Na<sub>2</sub>C<sub>2</sub>O<sub>4</sub>* 67—87.  
*NaCl* 179—190, 241—251.  
*NaHCO<sub>3</sub>* 67—87.  
*NaJ* 241—251.  
*NaNO<sub>3</sub>* 241—251.



$Na_2O \cdot 11 Al_2O_3$  59—66.

$NaReO_4$  300—322.

$Na_2S_2O_3 \cdot 5 H_2O$  67—87.

Naphthalin 263—299.

$NH_4Cl$  39—58. 69.

$NH_4J$  241—251.

$NH_4JO_4$  300—322.

$NH_4NO_3$  386—400.

$NH_4ReO_4$  300—322.

### O.

Ortho-diphenylbenzen 94—94.

### P.

Phlogopit 514—521

$Pt$  180—190.

### R.

$RbJO_4$  300—322.

$RbReO_4$  300—322.

### S.

Schwefel 123—124.

### T.

Titantit 332—335.

$TiCl$  179—190.

$TlReO_4$  300—322.

Triphenylbenzen 92—94.

Trithioformaldehyd 323—334.

### U.

$UO_2(NO_3)_2 \cdot 6 D_2O$  524.

$UO_2(NO_3)_2 \cdot 6 H_2O$  524.

### W.

$W$  189—190.

### Z.

Zinnwaldit 514—521.

Zirkon 252—262. 337—353.

$ZrO_2$  252—262.

$ZrSi_2$  223—228.

8. Juni 1912

---

8. Juni 1937

25 Jahre nach einer physikalischen Entdeckung läßt sich wohl übersehen, ob sie von bleibendem Wert oder von vergänglicher Art war. Im Fall von Laues Entdeckung der Röntgeninterferenzen ist dies um so eindeutiger zu entscheiden, weil sie nicht als mühsam errungene Verbesserung aus einer langen Reihe von Vorstufen hervorging, sondern scheinbar mühelos vollendet dastand. Zwei Hypothesen, die Strukturlehre der Kristalle und die Ansicht von der Wellennatur der Röntgenstrahlen, erhob sie sofort zur handgreiflichen Gewißheit und in der Ferne induzierte sie in kürzester Zeit die wichtigste Zusatzentdeckung, die Spektrometermethode.

Wie sehr die Röntgeninterferenzen die Weiterentwicklung der physikalischen und chemischen Wissenschaft beeinflußt haben, braucht in dieser Zeitschrift nicht betont zu werden, deren Bände ein lebendiges Denkmal ihrer stets noch fortschreitenden Eroberungen sind. Hat doch durch sie die Wissenschaft vom Kristallinnern eine Basis erhalten, die erst den engen Anschluß der kristallographischen an die allgemeinen und grundsätzlichen Fragestellungen der Physik und Chemie ermöglicht und damit die Kristallehre in vorher ungeahnter Weise bereichert und wichtig gemacht hat. Aber des anderen großen Anwendungsgebiets der Röntgeninterferenzen sei mit einem Wort gedacht: der Spektroskopie der hochfrequenten Atomstrahlung, ohne welche die Kenntnis des Atombaues durch das ganze periodische System hindurch nur fragmentarisch wäre. Unabsehbar ist ferner die immer wichtiger werdende Einwirkung dieser Entdeckung auf die Entwicklung der technischen Werkstoffe, vor allem der Metalle und der Faserstoffe. Und schließlich öffnet sich ihr als jüngste und vielleicht schönste Anwendung die Chemie der zarten biologisch-chemischen Stoffe und bringt die Interferenzen in engste Beziehung zur Welt des Lebens.

Dies alles bildet fürwahr ein wertbeständiges Gut, das Laues Entdeckung uns allen beschert hat. Seine Mitredaktoren und der Verlag dieser Zeitschrift sind sicher, zugleich im Namen der Leser zu sprechen, wenn sie Herrn v. Laue zum 8. Juni, der 25. Wiederkehr des Tages, an dem er zusammen mit W. Friedrich und P. Knipping der Kgl. Bayrischen Akademie der Wissenschaften die Kunde seiner Entdeckung vorlegte, von Herzen Glück wünschen und Dank sagen für das neue Reich, das er der Forschung erschlossen hat.

8. Juni 1912

---

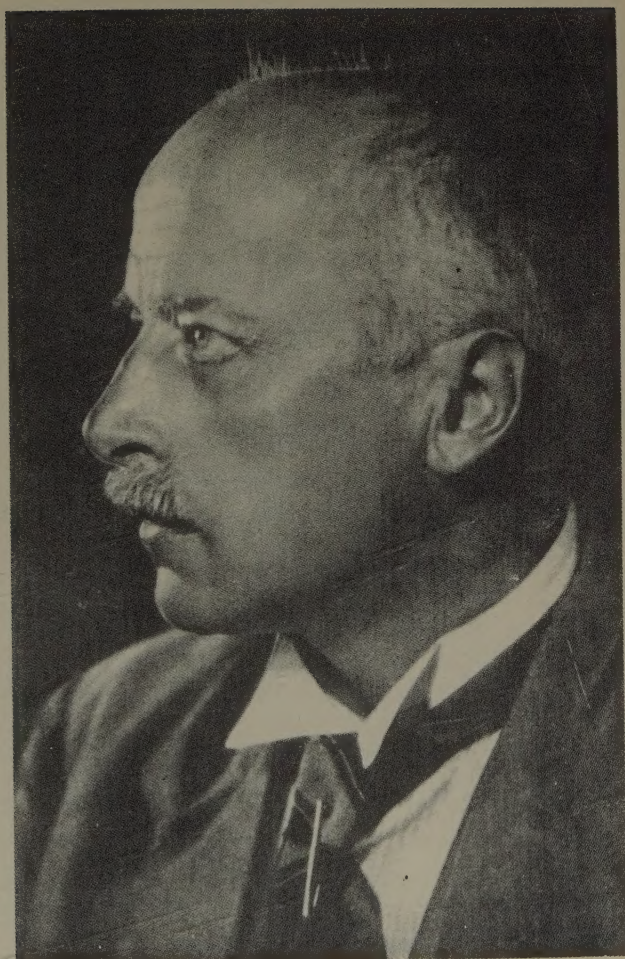
8. Juni 1937



25 Jahre nach einer physikalischen Entdeckung läßt sich wohl übersehen, ob sie von bleibendem Wert oder von vergänglicher Art war. Im Fall von Laues Entdeckung der Röntgeninterferenzen ist dies um so eindeutiger zu entscheiden, weil sie nicht als mühsam errungene Verbesserung aus einer langen Reihe von Vorstufen hervorging, sondern scheinbar mühelos vollendet dastand. Zwei Hypothesen, die Strukturlehre der Kristalle und die Ansicht von der Wellennatur der Röntgenstrahlen, erhob sie sofort zur handgreiflichen Gewißheit und in der Ferne induzierte sie in kürzester Zeit die wichtigste Zusatzentdeckung, die Spektrometermethode.

Wie sehr die Röntgeninterferenzen die Weiterentwicklung der physikalischen und chemischen Wissenschaft beeinflußt haben, braucht in dieser Zeitschrift nicht betont zu werden, deren Bände ein lebendiges Denkmal ihrer stets noch fortschreitenden Eroberungen sind. Hat doch durch sie die Wissenschaft vom Kristallinnern eine Basis erhalten, die erst den engen Anschluß der kristallographischen an die allgemeinen und grundsätzlichen Fragestellungen der Physik und Chemie ermöglicht und damit die Kristallehre in vorher ungeahnter Weise bereichert und wichtig gemacht hat. Aber des anderen großen Anwendungsgebiets der Röntgeninterferenzen sei mit einem Wort gedacht: der Spektroskopie der hochfrequenten Atomstrahlung, ohne welche die Kenntnis des Atombaus durch das ganze periodische System hindurch nur fragmentarisch wäre. Unabsehbar ist ferner die immer wichtiger werdende Einwirkung dieser Entdeckung auf die Entwicklung der technischen Werkstoffe, vor allem der Metalle und der Faserstoffe. Und schließlich öffnet sich ihr als jüngste und vielleicht schönste Anwendung die Chemie der zarten biologisch-chemischen Stoffe und bringt die Interferenzen in engste Beziehung zur Welt des Lebens.

Dies alles bildet fürwahr ein wertbeständiges Gut, das Laues Entdeckung uns allen beschert hat. Seine Mitredaktoren und der Verlag dieser Zeitschrift sind sicher, zugleich im Namen der Leser zu sprechen, wenn sie Herrn v. Laue zum 8. Juni, der 25. Wiederkehr des Tages, an dem er zusammen mit W. Friedrich und P. Knipping der Kgl. Bayrischen Akademie der Wissenschaften die Kunde seiner Entdeckung vorlegte, von Herzen Glück wünschen und Dank sagen für das neue Reich, das er der Forschung erschlossen hat.



*M. v. Lane.*







